

**ANNALEN DER  
PHYSIK UND  
CHEMIE:  
ERGÄNZUNGSBAND**

---



530.5  
A613  
a





**ANNALEN**  
**DER**  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

---

**ERGÄNZUNGSBAND VI.**

**ANNALEN**  
**DER**  
**P H Y S I K**  
**UND**  
**C H E M I E.**

---

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

**J. C. POGGENDORFF.**

---

**ERGÄNZUNGSBAND VI.**

NEBST ZWEI FIGURENTAFELN.



**LEIPZIG, 1874.**  
**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**





# I n h a l t

## des Ergänzungsbandes VI der Annalen der Physik und Chemie.

---

### Erstes Stück.

	Seite
I. Zurückführung der Siemens'schen galvanischen Widerstands- einheit auf absolutes Maafs; von F. Kohlrausch . . . . .	1
II. Bestimmung der optischen Constanten des Kupfervitriols; von C. Pape . . . . .	35
III. Untersuchungen über die Volumconstitution der festen Kör- per; von H. Schröder . . . . .	58
Abhandlung V. Theoretische Einleitung.	
IV. Untersuchungen über die Volumconstitution der festen Körper; von Demselben . . . . .	69
Abhandlung VI. Methode.	
V. Untersuchungen über die Volumconstitution der festen Körper; von Demselben . . . . .	76
Abhandlung VII. Die einfachen regulären Chloride, Bro- mide und Jodide, und daran sich Anreihendes.	
VI. Ueber Elektricitätsstrahlen und die Gesetze ihrer Verbreitung und Zurückwerfung in leitenden Platten; von Th. Schwedoff	85

	Seite
VII. Ueber die Natur der Elektrizität; von E. Edlund . . . .	95
VIII. Studien über Affinität in Eisenchlorid-Lösungen ohne Veränderung des Aggregatzustandes; von A. Müller . . . .	123
IX. Beiträge zur Kenntnifs des Stabmagnetismus; von H. Schnee- beli . . . . .	141
X. Ein Faraday'scher Explosionsversuch; von G. Krebs . .	170
XI. Explosionen, erzeugt durch hohe Töne; von Champion und Pellet . . . . .	174
XII. Eine ältere Beobachtung der magnetischen Declination vom Jahre 1692 in Breslau . . . . .	175

## Zweites Stück.

I. Krystallographische Untersuchungen über Naphtalinderivate; von C. Hintze . . . . .	177
II. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath (Zwölfte Fortsetzung) . . . . .	198
65. Ueber das Krystallsystem des Leucits. —	
66. Chemische Zusammensetzung der in den Vesuvischen Auswürflingen durch Sublimation vorhandenen Krystalle von Augit und Hornblende.	
III. Ueber die Natur der Elektrizität; von E. Edlund (Schluß)	241
IV. Studien über Affinität in Eisenchlorid-Lösungen ohne Ver- änderung des Aggregatzustandes; von A. Müller (Schluß)	262
V. Ueber Temperatur und Temperaturmaafs; von G. Recknagel	275
VI. Ueber den Nebenstrom; von K. W. Knochenhauer . .	302
VII. Ueber die thermische und mechanische Ausdehnung fester Körper; von A. Kurz . . . . .	314
VIII. Zur Frage über die Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie; von F. v. Kobell . . . .	318
IX. Ueber einen neuen Amylalkohol; von G. H. B. Bakhoven	325
X. Bemerkungen über das Füllen von Gefäßen mit sehr engen	



	Seite
Röhren, insbesondere der Cartesianischen Taucher; von K. L. Bauer . . . . .	332
XI. Salpetersaure Nickellösung als Absorptionspräparat; von H. Emsmann . . . . .	334
XII. Auffallende Regelmäßigkeit bei einem Sternschnuppenfall; von C. Bohn . . . . .	335

### Drittes Stück.

#### I. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath (Fortsetzung XII, Abtheilung II.)

67. Ueber die verschiedenen Formen der vesuvischen Augite S. 337. — 68. Ein Beitrag zur Kenntniss der Krystallisation des rhombischen Schwefels S. 349. — 69. Arcanit von Roccalmuto in Sicilien S. 359. — 70. Ueber einen ausgezeichneten Jordanitkrystall S. 363. — 71. Glimmerkrystalle vom Vesuv, S. 366. — 72. Ueber den angeblichen Epidot vom Vesuv, S. 368. — 73. Ueber den Mikrosommit, S. 372. — 74. Ueber ein neues Mineral (Chalkomorphit) auf einem Einschlusse in der Lava von Niedermendig, S. 376. — Anmerkungen: 1) Kalknatronfeldspath aus einer Lava des Hochlandes von Quito, S. 378. — 2) Sanidin-umrindeter Majonitkrystall vom Vesuv, S. 381. — 3) Ueber den Asmanit im Meteoriten von Breitenbach, S. 382. — 4) Quarzstufe aus Indien, S. 384.

II. Photometrische Untersuchungen; von C. Bohn . . . . .	386
III. Ueber den Einfluß der Anziehung auf die Temperatur der Weltkörper; von G. Hansemann . . . . .	417
IV. Ueber Tropfen an festen Körpern, insbesondere an Cylindern; von K. Lafswitz . . . . .	441
V. Ueber die Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor; von E. Budde . . . . .	477

## Viertes Stück.

	Seite
I. Optische Untersuchungen einiger Reihen isomorpher Substanzen; von Haldor Topsoe und C. Christiansen . . . . .	499
II. Anwendung des mechanischen Wärme-Aequivalents auf Molecularkräfte, Moleculargröße und Moleculardistanz; von G. Weinberg . . . . .	586
III. Ueber den Nebenstrom; von K. W. Knochenhauer (Schluß)	607
IV. Geometrische Lösung einiger elektrischen Probleme; von Prof. E. Pickering . . . . .	621
V. Untersuchungen über die Volumenconstitution der festen Körper; von H. Schröder . . . . .	622

## Nachweis zu den Figurentafeln.

- Taf. I. — Kohlrausch, Fig. 1, S. 24; Fig. 2, S. 32. — Pape, Fig. 3, S. 40; Fig. 4, S. 45 und 54. — Schwedoff, Fig. 5, S. 88; Fig. 6, S. 89; Fig. 7, S. 90; Fig. 8 und 9, S. 91; Fig. 10, S. 92; Fig. 11, S. 93; Fig. 12, S. 91.
- II. — G. vom Rath, Fig. 1 bis 28, S. 385.

Berichtigungen  
zum Aufsatze von E. Budde in diesem Bande.

- Seite 478, Zeile 6 v. o. statt: *isolirten* lies: *insolirten*.
- 488, - 2 v. o. statt: *A (Chlor) . . . B (Luft)* lies: *A (Luft) . . . B (Chlor)*.
- 488, - 9 v. u. statt: *0,7°* lies: *0,1°*.
- 489, - 14 v. u. statt: *sollen* lies: *fallen*.
- 494, Anmerk. Zeile 10 v. u. statt: *wie dv* lies: *wie dv?*
- 497, Zeile 12 bis 10 v. u. heisst der Satz: „Bei den meisten Substanzen ist die Entzündungswärme *das* Agens, welches diese Lockerung leistet; *bei einigen*, wie beim Chlorknallgas, auch das Licht.“

# ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

Bd. VI.

ERGÄNZUNG.

St. 1.

## **I. Zurückführung der Siemens'schen galvanischen Widerstandseinheit auf absolutes Maafs; von F. Kohlrausch.**

(Der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen im Auszuge mitgetheilt am 5. November 1870.)

**J**e fester und allgemeiner sich der Gebrauch der Siemens'schen Quecksilbereinheit einbürgert, desto wünschenswerther ist die möglichst genaue Kenntniss ihres Verhältnisses zu dem wissenschaftlichen, sogenannten absoluten oder Weber'schen Widerstands-Maafse. Eine solche Bestimmung soll den Gegenstand dieser Mittheilung bilden. Sie ist im Jahre 1869 im Göttinger magnetischen Observatorium ausgeführt worden; einerseits unter Anwendung der ausgezeichneten erdmagnetischen und galvanischen Instrumente, welche das Observatorium und das physikalische Institut in Göttingen durch W. Weber's Arbeiten erhalten haben, andererseits mit Quecksilbereinheiten, welche Hr. Siemens zu diesem Zwecke eigens herstellen zu lassen die Güte hatte. Ich darf vorausschicken, daß ich keine Mühe gescheut habe, um denjenigen Grad von Genauigkeit zu erzielen, welcher mit obigen Mitteln erreichbar ist. Zu der Annahme, daß dieses Ziel wirklich erreicht worden sey, glaube ich durch eine jahrelange Uebung in dieser Art von Beobachtungen nicht weniger als durch die schließliche Uebereinstimmung der Resultate berechtigt zu seyn.

Das Ergebniss ist, daß die Siemens'sche Einheit in absolutem Maafse gleich

$$9717000000 \frac{\text{Mm.}}{\text{Sec.}}$$



oder, wie es in übersichtlicherer Zahl auszusprechen, gleich  $0,9717 \frac{\text{Erdquadrant}}{\text{Secunde}}$  ist.

Soweit der Raum gestattet, werde ich das Beobachtungsmaterial in der Weise mittheilen, daß man die Rechnung controliren kann und daß ein Urtheil über die erreichte Genauigkeit möglich wird. Abgesehen davon, daß bei einer jeden fundamentalen und schwierigen Messung, welche den Anspruch auf Exactheit erhebt, die möglichst detaillirte Mittheilung der Zahlen wünschenswerth ist, treten hier noch zwei Gründe ein. Erstens nämlich handelt es sich um ein ganz neues und wichtiges galvanometrisches Princip von Weber, wobei die ebenfalls von ihm zur Geltung gebrachten Beobachtungsverfahren mit schwingender Nadel zur Anwendung kommen, welche bis jetzt wenig verbreitet sind. Dieses Princip, den absoluten Empfindlichkeitscoefficienten eng umschließender Multipliatoren aus der Dämpfung der schwingenden Nadel zu bestimmen, verdient eine eingehende Prüfung. Zweitens aber werden meine Resultate in der Widerstandseinheit der *British Association* den Fehler von etwa 2 Procent wahrscheinlich machen, und gegenüber der Autorität des „*Standard-Committee*“, welches von so hervorragender Seite beauftragt und aus den ersten wissenschaftlichen Namen zusammengesetzt war, welches außerdem über bedeutende äußere Mittel verfügte, erscheint die größte Vorsicht, eventuell aber auch ein erhöhter Nachdruck nothwendig. Man wird weiter unten eine Reihe von Bedenken gegen die Bestimmung der *British Association*-Einheit aufgeführt finden.

#### I. Die verschiedenen Methoden der absoluten Widerstandsmessung.

Die absolute Widerstandsbestimmung eines Leiters auf magnetischem Wege führt immer auf die Aufgabe, den Strom zu messen, welchen eine bekannte elektromotorische Kraft in dem Leiter erzeugt; wobei als Einheit der Stromstärke derjenige Strom gilt, welcher nach außen

die Einheit der magnetischen Wirkung ausübt, und als Einheit der elektromotorischen Kraft diejenige, welche bei der Bewegung eines Leiters gegen magnetische Kräfte unter gewissen normalen Verhältnissen in dem Leiter entsteht<sup>1)</sup>. Wir verdanken Weber vier Methoden einer solchen Widerstandsbestimmung, die sich kurz so charakterisiren lassen.

Die erste<sup>2)</sup> benutzt die durch den Erdmagnetismus in einem bewegten Leiter von bekannten Dimensionen (Erd-Inductor) inducirte elektromotorische Kraft und findet die Stromstärke durch die Ausschläge einer kurzen Magnetnadel innerhalb eines Multipliers von ebenfalls bekannten Dimensionen. Verlangt ist ausserdem nur die Schwingungsdauer der Nadel, nicht etwa die erdmagnetische Intensität, da diese sich heraushebt. Erforderlich ist aber, daß die Nadel kurz sey gegen den Durchmesser des Multipliers. Entweder als müssen die *Beobachtungen an einer kleinen Nadel angestellt* werden, oder der *Multiplicator ist in sehr bedeutenden Dimensionen auszuführen*.

Die zweite Methode<sup>3)</sup>, die im Folgenden angewandte, ist eine durch eben diese Schwierigkeiten hervorgerufene Modification der ersten. Als Galvanometer dient ein enger Multiplicator mit astatischer Nadel, deren Dimensionen den Anforderungen der größten Empfindlichkeit und sonstigen Rücksichten beliebig angepaßt seyn können. Die Wirkung der Stromeinheit im Multiplicator auf die Nadel wird nämlich nicht aus den Dimensionen berechnet, sondern findet sich empirisch nach den Gesetzen der Magneto-Induction durch die *Dämpfung*, welche die schwingende Nadel durch den Multiplicator erleidet. Ferner aber muß nunmehr ausser der Schwingungsdauer noch das *Trägheitsmoment der Nadel* und es muß endlich die *erdmagnetische*

1) Abb. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 1846, Bd. 1 S. 219.

2) l. c. S. 226.

3) Abb. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1862. Bd. 10, S. 20. Auch einzeln abgedruckt unter dem Titel: Zur Galvanometrie. Göt. 1862.

*Kraftcomponente*, welche auf den Inductor wirkt, *nach absolutem Maafse* bekannt seyn.

Durch eine grofse Einfachheit der instrumentellen Hilfsmittel zeichnet sich ein drittes Verfahren aus <sup>1)</sup>, bei welchem nur ein Multiplicator zur Anwendung kommt, in dessen Mitte eine Magnetnadel schwingt. Ist deren Schwingungsdauer, sowie durch Ablenkungsbeobachtungen an einer Bussole das Verhältnifs des Nadelmagnetismus zum Erdmagnetismus und die *Vertheilung* des ersteren in der Nadel ermittelt, so läfst sich hieraus und aus den Dimensionen des Multiplicators die durch die bewegte Nadel in dem letzteren erzeugte elektromotorische Kraft berechnen. Die Stärke des hierdurch inducirten Stromes und somit der Multiplicatorwiderstand wird aus der beobachteten *Dämpfung* erhalten.

Das letzte Verfahren <sup>2)</sup> endlich setzt einen Multiplicator von bekannten Dimensionen *in rasche gleichförmige Rotation* und beobachtet die Ablenkung einer innerhalb desselben aufgehängenen kleinen Magnetnadel.

Von diesen Methoden bietet eine jede, sobald es sich um grofse Genauigkeit handelt, in der Ausführung nicht unbedeutende Schwierigkeiten, welche oben mit gesperrter Schrift angedeutet werden. Wir werden zunächst das letztgenannte Verfahren des rotirenden Multiplicators, insofern es zur Herstellung der englischen Einheit gedient hat, etwas eingehender betrachten müssen.

## II. Ueber die durch die *British Association* veranlasste Bestimmung der absoluten Widerstandseinheit <sup>3)</sup>.

Die vierte Methode ist von Weber in zwei verschiedenen Modificationen vorgeschlagen worden: der Inductor kann um eine horizontale oder eine verticale Axe gedreht werden. Im ersteren Falle ist es nothwendig, das *Ver-*

1) Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 1846, Bd. 1 S. 232.

2) Weber, Zur Galvanometrie. S. 12.

3) *Report of the Brit. Assoc.* 1862, S. 125; 1863, S. 111; 1864. I. S. 345; 1865. I. S. 308. Auf Jahrgang 1863 beziehen sich im Folgenden die Citate mit blofser Seitenzahl.



*hältnifs der beiden erdmagnetischen Componenten zu kennen, da die horizontale auf die Nadel wirkt, während die verticale inducirt. Auf dem zweiten, von dem Standard-Committee der British Association eingeschlagenen Wege entgeht man freilich dieser Anforderung: die horizontale Componente kommt als inducirend in den Zähler, in ihrer Wirkung auf die Nadel in den Nenner, und so ist hier ein in der That höchst elegantes und im Princip auch sehr einfaches Verfahren gegeben, welches vom Erd- sowie Nadel-Magnetismus unabhängig, nur die mechanische Schwierigkeit der Herstellung einer constanten, schnellen Rotation enthält.*

Dafür aber stellt sich in der Ausführung der zweiten Modification ein anderes Hinderniß ein, dessen Wirkung in der Arbeit des „Committee“ denn auch auf's Klarste zu Tage tritt, und welches, wie es scheint, höher anzuschlagen ist als die Nothwendigkeit einer Inclinationsbestimmung. *Es inducirt nämlich jetzt die aufgehängene Nadel mit dem Erdmagnetismus zusammen, und es muß demnach der erstere Theil eliminirt werden.* Wollte man in dem vom Committee angewandten Multiplicator von 300<sup>mm</sup> Durchmesser einen für galvanometrische Messungen gewöhnlich gebrauchten kleinen Magnet benutzen, so würde seine eigene Induction die des Erdmagnetismus weit übertreffen. Sollte die erstere als kleine Correction behandelt werden, so war deßwegen eine ungewöhnlich schwache Magnetnadel vorgeschrieben.

Darin ist in der That das Committee sehr weit gegangen; so weit, daß ohne Zweifel noch niemals eine so schwache Magnetnadel zu einer Messung verwendet worden ist. Der Magnet bestand nämlich aus einer Stahlkugel von 8<sup>mm</sup> Durchmesser, also aus einer für den Magnetismus möglichst ungünstig gestalteten Masse von etwa 2 Gr. Diese kleine Kugel aber war nun noch absichtlich schwach magnetisirt und hatte einen Magnetismus, nicht größer als der, welchen man einer *Nähnadel von der Masse  $\frac{1}{10}$  Gr.* mittheilen kann, wovon ich mich durch

den Versuch überzeugt habe <sup>1)</sup>. Zur Illustration der Zahlen kann ferner dienen, daß ein gestrecktes Eisenstäbchen von 10 Gr. in der Inclinationsrichtung gehalten, den obigen Nadelmagnetismus durch Induction des Erdmagnetismus annehmen würde. Ein einfacher Coconfaden von 2<sup>m</sup> Länge war als Aufhängefaden der Stahlkugel nothwendig, um das Torsionsverhältniß auf diejenige kleine Gröfse zu reduciren, welche durch die wandelbare Elasticität und die elastische Nachwirkung des Cocon geboten ist. Nun denke man sich mit der allerfeinsten Nähnadel als Magnetnadel an einem etwa  $\frac{1}{4}$ <sup>m</sup> langen Verbindungsstück einen Spiegel von 30<sup>mm</sup> Durchmesser verbunden, der also für Luftströmungen, welche auch in einem gut geschlossenen Kasten nicht ganz ausbleiben, eine Fläche von etwa 14 Quadrat<sup>cm</sup> darbot (nach der Zeichnung); die ganze Masse von einem Trägheitsmoment, daß ihre Schwingungsdauer (S. 173) 10 Sec. betrug, während diejenige der Nähnadel allein etwa  $\frac{2}{3}$  Sec. betragen würde, und man hat im Wesentlichen das Magnetometer, auf welches die schwachen Ströme im Multiplicator wirkten, und bei welchem ein Einstellungsfehler von 2 Bogenminuten 1 Proc. Fehler im Resultate bewirkte. Dazu kommt noch, daß in unmittelbarer Umgebung dieses Magnetometers der grofse Multiplicator mit einer Geschwindigkeit bis zu 4 Umdrehungen in der Secunde rotirte.

Es erscheint als ein Mangel in den sonst so ausführlichen Berichten, daß, soweit mir bekannt, nirgends eine Beobachtungsreihe mit allen Einzelheiten wiedergegeben wird, damit man einen Anhaltspunkt für oder gegen das genannte Bedenken gewönne. Erwähnt wird (S. 174),

- 1) Die Stahlkugel lenkte (Rep. 1863, S. 172) aus 156,6<sup>mm</sup> Entfernung eine Bussolennadel um  $\text{arc tg } 0,0078 = 27'$  ab. Daraus folgt, die Horizontal-Intensität = 1,76 angenommen, das magnetische Moment  $M = \frac{1}{2} \cdot 1,76 \cdot 156,6^3 \cdot 0,0078 = 26000$ . Da nun 1<sup>mgr</sup> Stahl im Maximum etwa 1000 Einheiten dauernden Magnetismus annimmt (vgl. auch Schneebeli, Progr. des Zürch. Polyt. 1871—72), so kann man den obigen Magnetismus einem dünnen Stäbchen von 26<sup>mgr</sup> mittheilen.

dafs einzelne Theile der länger dauernden Versuchsreihen wegen Nicht-Uebereinstimmung mit anderen vor der Rechnung ausgeschieden worden seyen; also scheinen bedeutende unaufgeklärte Unregelmäßigkeiten vorgekommen zu seyn. *In der messenden Physik aber ist es immer bedenklich, anzunehmen, dafs gröfsere Versuchsfehler nur zufälligen Ursprunges seyen und durch eine hinreichende Anzahl von Beobachtungen eliminirt werden.*

In der That, wenn wir nun die Schluss-Resultate ansehen, welche zur Veröffentlichung gelangt sind <sup>1)</sup>, so scheinen diese ein leises Bedenken zu rechtfertigen. Diese *Mittelzahlen* weichen von einander noch bis zu 1,4 Proc. ab. Man findet ferner, dafs die langsamen Rotationen im Mittel ein um etwa 0,5 Proc. anderes Resultat ergeben als die raschen. Gleicherweise erlaubt die Mittheilung einiger Beobachtungen von einem und demselben Tage (Rep. 1863, S. 175) ein Urtheil. Dasselbst kommen 4 Resultate vor, welche bis zu 2,3 Proc. von einander abweichen. Und diese Zahlen beruhen jede auf etwa viertelstündigen Beobachtungsreihen mit je etwa 100 Scalena-Ablesungen, aus denen eventuell die am wenigsten stimmenden Zahlen bereits ausgeschieden worden sind. An so grofsen Differenzen wird ein unbefangener Leser immer Anstand nehmen.

Ganz unverständlich aber sind mir die Abweichungen bis zu 8,5 Proc., welche unter Umständen eintraten, je nachdem der Inductor nach links oder nach rechts rotirte. Nach einer Andeutung des H. Jenkin (diese Annalen CXXVI, 387) soll dieser Umstand darin seine Erklärung finden, dafs „der Faden, an dem der Magnet suspendirt war, in der einen Richtung einen geringen Einfluß ausübte.“ Man ist versucht, auf eine einseitige, dauernde Torsion des Fadens zu schliessen, wodurch die beiderseitigen Ausschläge allerdings verschieden ausfallen. Aber um Differenzen zu erklären, wie sie hier vorkommen, mußte die Torsion so grofs seyn, dafs die magnetische

1) Rep. Brit. Assoc. 1864. S. 350; diese Ann. CXXVI. S. 386.

Axe der Stahlkugel eine um viele Grade vom magnetischen Meridian abweichende Stellung gehabt hätte. Ein solches Versehen bei der Aufhängung darf man wohl kaum annehmen. Sollte es aber vorgekommen seyn, so scheinen mir die betreffenden Beobachtungsreihen verwerflich; denn wenn man schon in der gewöhnlichen Praxis eine so große Unsymmetrie ungern zuläßt, so würde sie gefährlich erscheinen bei der Kugelgestalt und dem schwachen Magnetismus des kleinen Magnets. Daß nämlich dessen magnetische Axe, auf deren Constanz schließlich Alles ankommt, wirklich bis auf Bogenminuten constant sey, wenn sie nicht in der Richtung der magnetischen Directions-kraft liegt, würde eine gewagte Behauptung seyn.

Minder bedenklich wäre wohl die andere Interpretation des citirten Ausspruches, daß eine Aenderung der Torsionsruhelage des Cocon durch elastische Nachwirkung im Spiel wäre, etwa, indem der Faden noch nicht lange aufgehangen war. Aber auch dieses möchte ich nicht gern annehmen, denn man hätte in diesem Falle die Beobachtungen aufschieben oder doch mindestens die Nachwirkung durch besondere Beobachtungen eliminiren sollen.

Kurz, man wird die Annahme kaum vermeiden können, daß der schwache Magnetismus der Nadel erhebliche Unzuverlässigkeiten im Gefolge gehabt habe, und die Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf solche Beobachtungen anzuwenden halte ich ohne den ausdrücklichen Nachweis von der Abwesenheit constanter Fehlerquellen nicht für gerechtfertigt.

Immerhin aber könnte der wahrscheinliche Fehler von 0,1 Proc., der für das Endresultat berechnet wird, sich nur auf die Scalenablesungen beziehen; ihn auf die ganze Messung zu übertragen würde voraussetzen, daß andere Fehlerquellen nicht vorhanden gewesen sind. Auch die, wenn auch sehr beachtenswerthe Uebereinstimmung der beiden im Jahre 1863 und 1864 gefundenen Zahlen bis auf 0,16 Proc. kann nicht als unbedingt maßgebend betrachtet werden. Wenn wir nun nach den anderen Fehler-



quellen fragen, so erhebt Hr. W. Siemens zunächst einen Einwand gegen die Berechnung des mittleren Windungshalbmessers aus der Länge und der Windungszahl des Drahtes. Daß ein solches Verfahren bei *dickem* Draht unbedenklich ist, glaube ich aus eigenen sorgfältigen Versuchen schließen zu dürfen. Der Querschnitt der hier vorliegenden Drahtsorte beträgt freilich (aus dem Gewicht und Gesamtwiderstand des Drahtes, sowie aus den Dimensionen des Multiplicators zu schließen) nur etwa 1 Quadrat<sup>mm</sup>, wobei man den obigen Einwand nicht ungerechtfertigt finden mag. Groß dürfte immerhin der daraus entspringende Fehler nicht seyn.

Schwerer wiegt aber möglicherweise ein anderer Umstand, welcher in den Berichten des Committee nicht berührt wird, während die Correctionen doch im Allgemeinen mit einer Umsicht und Vollständigkeit behandelt werden, die als musterhaft gelten kann. Das Stativ, in welchem der Multiplicator rotirte, bestand aus „starken Messingrahmen“, die, wie aus der Zeichnung folgt, in sich geschlossene Kreise bildeten. Es wird nirgends gesagt, daß und wie sich die Beobachter von der Unerheblichkeit der Ströme überzeugt haben, welche durch den rotirenden geschlossenen Inductor in diesen festen Metalltheilen entstehen mußten. Wirklich würde der Nachweis davon auf experimentellem Wege schwierig gewesen seyn; aus eben diesem Grunde aber dürfte die Nachbarschaft der Metallmassen Bedenken erregen.

---

Ich habe eine Kritik des Verfahrens, durch welches die *British Association*-Einheit gewonnen worden ist, nicht umgehen können, da es sich um die Aufklärung einer Differenz handelt, deren Grund ich nach bestem Wissen nicht in meiner Messung finden kann. Nicht unmöglich ist übrigens, daß manche der obigen Einwände durch eine ausführlichere Veröffentlichung des Beobachtungsmaterials hinweggefallen wären, deren Mangel um so mehr zu be-

dauern ist, als er eine Lücke in den sonst zum Theil classischen Berichten bildet.

Die Frage, welche Widerstandseinheit zur allgemeinen Einführung geeignet sey, gehört kaum in eine wissenschaftliche Untersuchung. Der Physik selbst kann ohne Zweifel die Concurrenz zwischen der Siemens'schen und der *British Association*-Einheit nur erwünscht seyn, denn durch sie ist das beste Mittel gegeben, die Unveränderlichkeit beider zu prüfen, welche für wissenschaftliche Anwendungen allein in Betracht kommt.

In der Praxis dürfte einmal die Stellung des Hrn. Siemens zur Telegraphie seiner Einheit einen beträchtlichen Vorsprung gegeben haben; nicht minder wichtig ist der Umstand, daß die mit Umsicht eingerichteten und soviel mir bekannt auch gut eingetheilten Siemens'schen Scalen in großem Maafsstabe verbreitet worden sind. Auch kann man kaum leugnen, daß für den Praktiker die Definition aus dem Quecksilber eine verständliche ist, während die andere fürs Erste nur Wenigen klar werden wird. Allein ein bedeutendes Gewicht legt sich noch in die Schale der Siemens'schen Einheit, wenn die andere, wie es scheint, der absoluten  $\frac{\text{Erdquadrant}}{\text{Secunde}}$  nicht erheblich näher kommt als die Quecksilbereinheit zufällig. Die *British Association*-Einheit ist factisch (auch nach der Auffassung des Committee; vergl. Rep. 1864. S. 346) nicht ein absolutes sondern ein Grundmaaf, und es ist für den Gebrauch ganz gleichgültig, ob die Annäherung an ersteres bis auf 2, oder ob sie bis auf 3 Proc. geht. Soll endlich (Rep. 1864. S. 348) auch die Reproducirbarkeit der *British Association*-Einheit nicht auf eine Wiederholung der absoluten Messung gegründet werden, sondern auf das Leitungsvermögen von Metallen, worunter das Quecksilber selbstverständlich obenan steht, so liegt scheinbar durchaus kein Grund vor, aus welchem nicht runde und bequeme Dimensionen der Quecksilbersäule gewählt werden sollten.



### III. Die absolute Widerstandsbestimmung nach der Zurückwerfungsmethode.

Das auf S. 3 als „zweites“ beschriebene Verfahren, den absoluten Widerstand einer Kette aus einem Erd-Inductor und einem Galvanometer mit engen Windungen zu bestimmen, beruht auf dem Zusammenhange zwischen dem Empfindlichkeits-Coefficienten des Galvanometers und dem Dämpfungsverhältniß der schwingenden Nadel. Ich schalte die Ableitung dieses Satzes hier ein, da der von Weber gegebene Ausdruck <sup>1)</sup> einer, freilich unbedeutenden, Berichtigung bedarf.

Empfindlichkeitscoefficient  $q$  nennen wir das Drehungsmoment, welches der Strom 1 auf die Galvanometernadel ausübt, wenn die letztere den Windungen parallel ist. Nach den allgemeinen Gesetzen der Induction ist alsdann  $-q \frac{dx}{dt}$  diejenige elektromotorische Kraft, welche die Nadel im Multiplicator inducirt, wenn sie sich in der Nähe der Parallelstellung mit der Winkelgeschwindigkeit  $\frac{dx}{dt}$  bewegt.  $w$  sey der Leitungswiderstand des Multiplicators incl. des Weges, auf welchem seine Drahtenden mit einander verbunden sind (in unserem Falle also ist  $w$  der Widerstand Inductor + Galvanometer), so inducirt die bewegte Nadel einen Strom  $-\frac{q}{w} \frac{dx}{dt}$ , und hierdurch erfährt sie wiederum ein ihre Bewegung dämpfendes Drehungsmoment von der Gröfse  $-\frac{q^2}{w} \frac{dx}{dt}$ .

Zu dieser galvanischen Dämpfung mögen noch andere Bewegungswiderstände (Luftwiderstand usw.) hinzutreten, welche durch das Drehungsmoment  $-c \frac{dx}{dt}$  dargestellt werden.

Die Gleichgewichtslage der Nadel sey nun den Windungen parallel; die Schwingungen sollen so klein bleiben, daß, wenn  $x$  den Ablenkungswinkel in irgend einem Augen-

1) Abh. d. Gött. Ges. d. Wiss. Bd. 10. 1862. S. 25.

blicke darstellt, das vom Erdmagnetismus und von der Elasticität des Aufhängfadens auf sie ausgeübte Drehungsmoment durch  $-Dx$  ausgedrückt werden kann, wo also  $D$  die Directionskraft der Nadel bedeutet. Bezeichnen wir endlich durch  $K$  das Trägheitsmoment der Nadel, so ist ihre Bewegung bestimmt durch die Gleichung

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{1}{K} \left( \frac{q^2}{w} + c \right) \frac{dx}{dt} + \frac{D}{K} x = 0.$$

Dies ist die hinreichend oft discutirte<sup>1)</sup> Bewegungsgleichung jeder gedämpften Nadel, nur mit dem Unterschiede, daß die Coefficienten hier in ihrer physikalischen Bedeutung gegeben sind.

Der Coefficient von  $\frac{dx}{dt}$  bestimmt nun bekanntlich das Verhältniß der Schwingungsdauer zur Dämpfung. Es sey jetzt  $t$  die *Schwingungsdauer der gedämpften Nadel*,  $a$  und  $b$  die Gröfse zweier auf einander folgender Schwingungsbogen, also  $\lambda = \log \text{nat} \frac{a}{b}$  das sogenannte *natürliche logarithmische Decrement der Nadel*. Dann ist

$$\frac{q^2}{wK} + \frac{c}{K} = 2 \frac{\lambda}{t}.$$

Der zweite, vom Luftwiderstand herrührende Theil  $\frac{c}{K}$  wird nun gerade so gefunden, wenn man die *Schwingungsdauer*  $t_0$  und das *logarithmische Decrement*  $\lambda_0$  beobachtet, nachdem die *Leitung des Multipliers unterbrochen* worden ist. Dann ist

$$\frac{c}{K} = 2 \frac{\lambda_0}{t_0}.$$

Da nun  $t$  und  $t_0$  durch die Gleichung

$$\frac{t^2}{\pi^2 + \lambda^2} = \frac{t_0^2}{\pi^2 + \lambda_0^2}$$

zusammenhängen, so wird schließlic

1) Gaußs, Resultate des magn. Vereins 1837, S. 74; 1839, S. 55. — W. Weber, Abh. der Königl. Sächs. Ges. der Wiss. 1846, Bd. I. S. 345. — Du Bois-Reymond, Monatsber. der Berl. Akademie, 1869, S. 807.

$$q^2 = 2 \frac{wK}{t_0} \left( \lambda \sqrt{\frac{\pi^2 + \lambda_0^2}{\pi^2 + \lambda^2}} - \lambda_0 \right)^2 \quad (\text{I}).$$

Dieses ist die wichtige Gleichung, durch welche der Empfindlichkeitscoefficient eines Galvanometers mit engen Windungen und beliebig gestalteter Nadel aus dem Trägheitsmoment und der Schwingungsdauer der letzteren und aus ihrer Dämpfung durch den Multiplicator bestimmt werden kann, wenn der absolute Widerstand des Multiplicators bekannt ist. Mit Hülfe einer Siemens'schen Widerstandsscale wird die letztere GröÙe künftig leicht ermittelt werden können <sup>2)</sup>).

Hier soll nun die Gleichung zur *Ermittelung* von  $w$  angewandt werden, folglich bedarf es noch einer zweiten Beziehung, durch welche  $q$  eliminirt werden kann. Diese liefern uns die Ströme, welche durch den Erdinductor hervorgebracht werden, wenn man denselben in bekannter Weise rasch aus *einer* zum magnetischen Meridian senkrechten Stellung in die um  $180^\circ$  verschiedene dreht.

Die *vom Inductordraht umschlossene Fläche* sey gleich  $S$ , und es bedeute  $T$  die *erdmagnetische Horizontal-Intensität*, so geht bei dieser Drehung durch einen Querschnitt der Kette die Elektrizitätsmenge

- 1) Weber erhält (Zur Galvanometrie, S. 23, 25, wobei zu bemerken, daß dort  $\frac{q}{K}$  durch  $f$  und unser  $\lambda$  durch  $\lambda_1$  bezeichnet wird),

$$q^2 = 2 \frac{wK}{t_0} (\lambda - \lambda_0) \sqrt{\frac{\pi^2 + \lambda_0^2}{\pi^2 + \lambda^2}}. \quad \text{Die, praktisch übrigens unerhebliche, Differenz rührt davon her, daß das log. Decrement der galvanischen Dämpfung als die Differenz der Gesamtdämpfung und derjenigen bei unterbrochener Leitung gebildet wird, was nicht ganz richtig ist.}$$

- 2) Es bedarf kaum der Erwähnung, daß  $q$  nicht derjenige Empfindlichkeitscoefficient ist, welcher für *dauernde Ströme* in Betracht kommt. Will man die Ablenkung  $x$  durch einen solchen Strom  $i$  durch  $x = p \cdot i$  ausdrücken, so hat man, wie leicht zu ersehen  $p = q \frac{t_0^2}{\pi^2 K}$  zu setzen.

Nach sonstigem Sprachgebrauch kann  $q$  der *dynamische*,  $p$  der *statische Empfindlichkeitscoefficient* genannt werden.

$$\int i dt = 2 \frac{S T^1}{w}.$$

Dadurch gewinnt nach dem Früheren die Multiplicatornadel eine Winkelgeschwindigkeit  $\gamma$

$$\gamma = \frac{q}{K} \int i dt = 2 \frac{q S T}{w K},$$

woraus man erhält

$$q^2 = \frac{\gamma^2}{4} \frac{w^2 K^2}{S^2 T^2} \quad (\text{II}).$$

Durch Gleichsetzung der Ausdrücke I und II für  $q^2$  kommt endlich der Widerstand Inductor + Galvanometer nach absolutem Maafse

$$w = \frac{1}{\gamma^2} \frac{8 S^2 T^2}{t_0 K} \left( \lambda \sqrt{\frac{\pi^2 + \lambda_0^2}{\pi^2 + \lambda^2}} - \lambda_0 \right).$$

Um die Winkelgeschwindigkeit  $\gamma$ , welche der einzelne Inductionsstoß der Nadel ertheilt, und die Dämpfung  $\lambda$  zu bestimmen, wendet Weber die *Zurückwerfungsmethode* (Abh. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. Bd. 1, 1846, S. 349.) an, nach welcher bei jedem zweiten Durchgang der Nadel durch ihre Ruhelage abwechselnd gerichtete Inductionstöße ausgeübt werden. Bezeichnen  $A$  und  $B$  den schliesslich constanten größeren und kleineren Bogen der unter diesem Einflusse schwingenden Nadel, so ist

$$\lambda = \log \text{nat} \frac{A}{B},$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi^2 + \lambda_0^2}}{t_0} \frac{A^2 + B^2}{\sqrt{A B}} \left( \frac{B}{A} \right)^{\frac{1}{\pi} \arctg \frac{\lambda}{\pi}},$$

so daß endlich der Widerstand

$$w = 32 \frac{S^2 T^2}{K} \frac{t_0}{\sqrt{\pi^2 + \lambda_0^2}} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} - \frac{\lambda_0}{\sqrt{\pi^2 + \lambda_0^2}} \right) \frac{A B}{(A^2 + B^2)^2} \left( \frac{A}{B} \right)^{\frac{2}{\pi} \arctg \frac{\lambda}{\pi}}.$$

1) Weber, Zur Galvanometrie. S. 16 ff.

2)  $\sqrt{\pi^2 + \lambda_0^2}$  kann immer praktisch gleich  $\pi$  gesetzt werden. So lange auch  $\lambda$  nicht groß ist, hat man mit großer Annäherung, in unserem Falle z. B. bis auf 0,05 Procent

$$w = 32 \frac{S^2 T^2 t_0}{\pi^2 K} (\lambda - \lambda_0) \frac{A B}{(A^2 + B^2)^2} \left( 1 + \frac{3}{2} \frac{\lambda^2}{\pi^2} \right).$$

## IV. Untersuchung der möglichen Fehler.

Wir können, da  $\lambda_0$  immer klein ist und sehr genau bestimmt werden kann, da ferner das letzte Glied nicht erheblich von Eins abweicht, und endlich mit Rücksicht darauf, daß  $\lambda^2$  gegen  $\pi^2$  immer klein ist, bei der Untersuchung der möglichen Fehler den angenäherten Ausdruck setzen

$$w = \frac{32 S^2 T^2 t_0 \lambda}{\pi^2 K} \frac{A B}{(A^2 + B^2)^2}.$$

1) Den bedeutendsten Antheil an der Unsicherheit werden wir der *erdmagnetischen Horizontal-Intensität*  $T$  zuschreiben müssen, deren Procent-Fehler doppelt in den Widerstand eingeht. Bei der, meistens wohl unterschätzten, Schwierigkeit, welche die genaue Bestimmung dieses Elementes bietet, muß also ein sehr vollkommen eingerichtetes magnetisches Observatorium als Beobachtungslocal gefordert werden. Man sieht zugleich, daß auch auf die Variationen des Erdmagnetismus Rücksicht genommen werden muß; denn die Intensität ist bei uns um etwa  $\frac{1}{2}$  Procent variabel, also *könnte* ohne Beobachtung der Variationsapparate ein Fehler von 1 Procent in der Berechnung des Widerstandes entstehen.

Das Göttinger Observatorium genügt ohne Zweifel den zu stellenden Ansprüchen vollkommener, als irgend ein anderer Ort, da die von Weber daselbst getroffenen Einrichtungen zur Intensitätsbestimmung den sonst gebräuchlichen an Feinheit und Bequemlichkeit weit überlegen sind. Die größten Fehlerquellen der absoluten Messung nämlich liegen unstreitig in der Bestimmung des Trägheitsmomentes und in der Abmessung der räumlichen Abstände; bei länger dauernden Beobachtungen der Variationen bietet die Veränderlichkeit des Magnetismus der Bifilarnadel nicht unbedeutende Schwierigkeiten. Gerade diese drei Punkte haben wesentliche Verbesserungen erfahren. Die zu messenden Abstände beziehen sich lediglich auf die Aufhängefäden von Magneten und können somit auf das Feinste bestimmt werden. Die Gewichte



für das Trägheitsmoment sind fester mit dem Magnetometer verbunden, belasten den Faden bei allen Beobachtungen gleich stark und erlauben ebenfalls eine sehr genaue Messung ihres Abstandes. Das Bifilarmagnetometer endlich ist mit der Weber'schen Hilfsnadel versehen<sup>1)</sup>.

Ich hatte selbst die Vergünstigung genossen, diese Einrichtungen als Ganzes bei einer Bestimmung der erdmagnetischen Elemente Göttingens im Jahre 1867 zum ersten Male zu benutzen und mich von ihrer Vortrefflichkeit zu überzeugen. Bei diesen und bei einer Reihe von nachher angestellten Bestimmungen hatte ich mir die genaue Kenntniß der Constanten der Instrumente und eine hinreichende Uebung in ihrem Gebrauche verschafft.

Indem ich in Betreff der Beobachtungen selbst auf den nächsten Abschnitt verweise, will ich hier als Probe ihrer Resultate zwei Paare von Intensitätsbestimmungen anführen, welche je von den erdmagnetischen Variationen befreit sind und daher direkt verglichen werden können. Es ergaben sich die Werthe:

1867, in einer Zwischenzeit von 16 Tagen 1,83960 und 1,83849; Unterschied = 0,00011. 1869, mit 3 Tagen Zwischenzeit, 1,83860 und 1,83832; Unterschied = 0,00028. In Theilen des Ganzen belaufen sich diese Unterschiede auf 0,00006 resp. 0,00015. Uebrigens ist der Fehler des Trägheitsmomentes und der Senkelabmessungen in diesem Unterschiede nicht enthalten, daher werde ich unten für den möglichen Fehler  $\Delta T$  der Horizontal-Intensität etwa den zehnfachen Betrag obiger Größen annehmen, nämlich

$$\frac{\Delta T}{T} = \pm \frac{1}{1000}.$$

2) Das *Trägheitsmoment*  $K$  des astatischen Nadelpaares wurde nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Die eine ergab  $K = 1135700000$ , die andere, nicht ganz einwurfsfreie 1132800000. Wir werden der ersteren Bestimmung das Gewicht zwei beilegen und als Fehler  $\Delta K$

1) Abh. d. Gött. Ges. d. Wiss. Bd. 6. 1855.



die Abweichung beider Bestimmungen von ihrem Mittel annehmen, also

$$\frac{\Delta K}{K} = \pm \frac{1}{750}.$$

3) Die *Inductorfläche*  $S$  ist die einzige GröÙe, welche ich nicht selbst gemessen habe. Sie war von Weber bei der Herstellung des Inductors durch Abmessen der Drahtlänge mittels Aufwinden des Drahtes auf ein großes abgedrehtes Rad von etwa 3 Meter Durchmesser bestimmt, ferner aber durch Messung der einzelnen Windungslagen controlirt worden<sup>1)</sup>. Ich setze den möglichen Fehler

$$\frac{\Delta S}{S} = \pm \frac{1}{2000}.$$

4) Die *Schwingungsdauer*  $t_0$  betrug etwa 34,4 Secunden. Die größte vorgekommene Differenz zusammengehöriger Werthe von einander betrug 0,018 Secunden. Als Fehler werde danach angenommen

$$\frac{\Delta t}{t_0} = \pm \frac{1}{2000}.$$

5) Die Schwingungsbogen  $A$  und  $B$  endlich mögen einen Ablesungsfehler von je  $\pm 0,2$  Mm. enthalten, welchen die später mitzutheilenden Beobachtungen wohl als zu hoch erscheinen lassen werden. Nun war, in Scalentheilen gemessen,  $A = 370^{\text{mm}}$ ,  $B = 225^{\text{mm}}$ , also  $\frac{A}{B} = 1,64$ ,  $\lambda = \log \text{nat } 1,64 = 0,50$ .

Bezeichnen wir nun die von den einzelnen Fehlern  $\Delta T$ ,  $\Delta S \dots$  in  $w$  verursachten Fehler durch  $\Delta w_T$ ,  $\Delta w_S \dots$ , so ist

$$\frac{\Delta w_T}{w} = 2 \frac{\Delta T}{T} = \pm 0,0020$$

$$\frac{\Delta w_S}{w} = 2 \frac{\Delta S}{S} = \pm 0,0010$$

$$\frac{\Delta w_K}{w} = - \frac{\Delta K}{K} = \mp 0,0013$$

$$\frac{\Delta w_t}{w} = \frac{\Delta t}{t_0} = \pm 0,0005$$

1) Abh. d. Gött. Ges. 1853. Bd. 5, S. 53 des Separatabdruckes.

$$\frac{\Delta w_A}{w} = \frac{\Delta A}{A} \left( 1 + \frac{1}{\lambda} - \frac{4}{1 + \frac{B^2}{A^2}} \right) = \pm 0,0000$$

$$\frac{\Delta w_B}{w} = \frac{\Delta B}{B} \left( 1 - \frac{1}{\lambda} - \frac{4}{1 + \frac{A^2}{B^2}} \right) = \mp 0,0019.$$

Man bemerkt, daß das Verhältniß von  $A$  zu  $B$  gerade derartig ist, daß ein kleiner Fehler von  $A$  keinen Einfluß hat.

Summirten sich alle Fehler im ungünstigsten Sinne, so wäre der Gesamtfehler  $\frac{\Delta w}{w} = \pm 0,0067$  oder  $\frac{2}{3}$  Proc. Der mittlere zu befürchtende Fehler der einmaligen Bestimmung oder die Wurzel aus der Quadratsumme beträgt  $\pm 0,0033$  oder etwa  $\frac{1}{3}$  Procent.

Die Beobachtungsfehler bei der *Vergleichung* mit den Siemens'schen Etalons kommen nicht in Betracht, denn sie belaufen sich höchstens auf 0,0001; um eine Aenderung der Temperatur zu eliminiren, deren Einfluß bei den großen Drahtmassen nicht direkt bestimmt werden kann, ist immer eine vorhergehende und eine nachfolgende Vergleichung angestellt worden. Da die Lufttemperatur sich während der Beobachtungszeit nur wenig änderte, so ist dieses Verfahren jedenfalls ausreichend.

Es entsteht noch die Frage, ob die Voraussetzung richtig ist, welche in der Differentialgleichung S. 12 den Empfindlichkeitscoefficienten  $q$  des Galvanometers constant, oder mit anderen Worten, welche das *Dämpfungsverhältniß als unabhängig von der Schwingungsweite annimmt*. In Bezug auf die Instrumente drückt die Frage sich so aus: ist der Multiplicator hinreichend breit, daß eine seitliche Verschiebung der Nadeln, wie sie bei den Schwingungen vorkommt, das Drehungsmoment eines Stromes im Multiplicator auf die Nadeln nicht ändert? die Frage war hier leicht zu entscheiden. Die horizontale Componente des Erdmagnetismus brachte den größten Bogen von etwa  $3^\circ$  hervor; wäre die Dämpfung bei diesen

Schwingungen bereits geringer gewesen als bei sehr kleinen, so mußte der Betrag noch bedeutend abnehmen, wenn man Zurückwerfungsbeobachtungen mit inducirender verticaler Componente anstellte, bei denen ein Schwingungsbogen von  $7^\circ$  entsteht. Die Beobachtung ergab:

$$\begin{array}{rcll} \text{Großer Bogen} = 3^\circ & \text{Dämpfungsverhältniß} = & 1,74430 \\ \text{"} & \text{"} = 7^\circ & \text{"} & = 1,74255 \\ & & \text{Unterschied} & \underline{0,00185}. \end{array}$$

Hiernach würde in der That, wenn die Induction mit verticaler Componente ausgeführt würde, an unserem Galvanometer eine Correction eintreten, die sich auf etwa  $\frac{1}{4}$  Scalentheil am kleineren Bogen belaufen würde. Da die Correction dem Quadrate der Amplitude proportional seyn muß, läßt sich hiernach schätzen, daß sie für die horizontale Componente etwa  $\frac{1}{4000}$  betragen muß; eine so kleine Gröfse, daß ihre genaue Ermittlung sich nicht verlohnt. Im Folgenden wird keine Rücksicht darauf genommen.

Was endlich die Induction der im Erd-Inductor entstehenden und vergehenden kurzen Ströme auf sich selbst anlangt, so kann man leicht überschlagen, daß dieselbe keinen irgendwie merklichen Einfluß auf die Ausschläge hervorbringt. Der neben dem Hauptstrom herlaufende „Extrastrom“ veranlaßt nämlich keine Aenderung der mitgetheilten Geschwindigkeit, sondern seine Wirkung äußert sich nur in einer plötzlichen Verschiebung der Nadel, wie ich an einem andern Orte <sup>1)</sup> gezeigt habe. Aus den dort angegebenen Beobachtungen kann man den „Extraweg“ in unserem Falle auf 1,5 Scalentheile schätzen, und das bewirkt einen Fehler von höchstens 0,01 Scalentheil an unserem größeren Bogen A, die füglich ignorirt werden kann.

Die wirkliche Uebereinstimmung der unten angegebenen drei Messungen entspricht den Erwartungen vollständig. Man wird nämlich finden, daß sie um resp. 0,14 0,04 und 0,11 Procent von ihrem Mittelwerthe abweichen, was einem „wahrscheinlichen Fehler“ des Resultates von

1) Diese Ann. CXLII, 422.

0,05 Procent entsprechen würde. Nun sind hierin allerdings die Fehler des Trägheitsmomentes und der Inductorfläche nicht inbegriffen, und diejenigen der Intensität des Erdmagnetismus nur so weit, als sie die Variation dieser Gröfse betreffen. Dafür aber habe ich auch den sechsfachen Betrag oben als Fehler angenommen.

Ich behaupte keineswegs, daß mit einer solchen Fehlergränze *alles* Wünschenswerthe geleistet sey; aber ohne ganz neue Instrumente zu construiren, ohne besondere bauliche Einrichtungen herzustellen, dürfte es fürs Erste schwierig seyn, über diese Gränze hinauszugehen.

Ferner ist noch zu überlegen, daß eine Aenderung von  $\frac{1}{2}$  Procent in dem Leitungswiderstand der gewöhnlichen Metalle bereits durch  $1^\circ$  Temperaturänderung hervorgerufen wird.

#### V. Beobachtungs-Data.

Zur Bestimmung der drei Grundgrößen Länge, Masse und Zeit dienten das Original-Platinmeter der Modell- und Maschinenkammer in Göttingen, welches Hr. Hofrath Ulrich zu leihen die Güte hatte, ein Fortin'scher Gewichtsatz des physikalischen Instituts und die Normal-Uhr der Sternwarte, auf welche diejenige im Observatorium zurückgeführt wurde. Mit dem Platinmeter war der Oertling'sche Comparator des physikalischen Instituts verglichen, welcher sämtlichen Messungen zu Grunde liegt. Es zeigte sich, daß die Theile dieses Stabes bei  $-8^\circ$  den Theilstrichen des Platinmeter bei  $0^\circ$  gleich waren.

Zur Abmessung der größeren Abstände diente ein fünf Meter langer in Centimeter getheilter Holzstab mit einem in Millimeter getheilten Schlitten. Die Theile wurden nachträglich ebenfalls mit Oertling verglichen. Dasselbe geschah mit den Theilstrichen der Papierscalen, welche zur Beobachtung kamen.

#### Erdmagnetische Intensität.

Hr. Prof. Klinkerfues hatte die Güte, anzuordnen, daß während des Zeitraums der Beobachtungen magne-

tische Local-Einflüsse in der Sternwarte, wo die *Variations-Instrumente* aufgehangen waren, vermieden wurden. Für die Beobachtung der letzteren bin ich Hrn. Dr. Riecke zu Dank verpflichtet.

Bezüglich der Einrichtung des Biflarmagnetometers nebst Hilfsnadel verweise ich auf den Aufsatz Webers <sup>1)</sup>: „Bestimmung der rechtwinkligen Componenten der erdmagnetischen Kraft in Göttingen von 1834 — 1853“. Den dermaligen Werth eines Scalentheils des Biflarmagnetometer fand ich nach dem Gauß'schen Verfahren gleich 0,000105 in Theilen des Ganzen. Man wird die einer Stellung  $\delta$  des Bifilar entsprechende Intensität im Folgenden durch

$$T = 1,83846 (1 + 0,000105 \cdot \delta)$$

erhalten.

*Absolute Messung.* Das *Trägheitsmoment* des Hauptstabes war nach einer neuen Bestimmung, welche bis auf  $\frac{1}{10000}$  mit einer früher von Weber ausgeführten übereinstimmte, in der während beider folgenden Messungen herrschenden Temperatur  $+ 15^{\circ}$

$$K = 42997 \cdot 10^6 \text{ Millimeter}^2 \text{ Milligramm.}$$

Das *Torsionsverhältniß* war  $= 0,01085$ .

Die bei dem Schwingungsbogen  $p$  Scalentheile beobachtete *Schwingungsdauer*  $\tau$  liefert die auf Null reducirte, da die Scale um 4125 Scalentheile vom Spiegel abstand,

$$\tau \left( 1 - \frac{p^2}{256 \cdot 4125^2} \right) = \tau (1 - 0,00000000023 \cdot p^2).$$

War ferner während der Schwingungsbeobachtungen die von einem bestimmten Punkt der Scale (auf welchen sämtliche Beobachtungen reducirt werden) an gezählte mittlere Einstellung  $\delta$  des *Biflarmagnetometers* beobachtet worden, so ist die beobachtete Schwingungsdauer mit  $1 + \frac{1}{2} \cdot 0,000105 \cdot \delta$  (vergl. oben) zu multipliciren. Wir setzen also

$$\tau_0 = \tau (1 - 0,00000000023 \cdot p^2 + 0,000052 \cdot \delta).$$

1) Abh. d. Gött. Ges. 1855, Bd. 6.



Nennen wir endlich  $M$  den Magnetismus, welchen der schwingende Stab an sich, d. h. in der ostwestlichen Lage, in der er nachher als Ablenkungsstab gebraucht wird, besitzt. Bei den Schwingungen kommt zu  $M$  ein *Magnetismus der Lage* hinzu, welcher für diesen Stab von Hrn. Weber gleich 780000 absoluten Einheiten bestimmt worden war. Sonach ist

$$(M + 780000) T_0 = \frac{\pi^2 K}{\tau_0^2 \cdot 1,01085}. \quad (A)$$

Zum Zwecke der *Ablenkungsbeobachtungen* wurde der Stab  $M$ , ohne von seinem Platz entfernt zu werden, von einem drehbaren Lager gefaßt und kann nun ostwestlich hingelegt werden. Er wirkt dabei auf eine kleinere Nadel (Hülfsnadel) mit Spiegel, welche nördlich und südlich in gleichem Abstand vom Stabe an Senkeln aufgehängt wird, die von einem langen Messingstab an der Zimmerdecke herabhängen. Der ein- für allemal zu bestimmende halbe Abstand dieser Senkel von einander betrug bei der merklich gleichen Temperatur der beiden Bestimmungen

$$R = 1501,70 \text{ Millimeter.}$$

Das *Correctionsglied* mit  $\frac{1}{R^3}$  ist durch das Längenverhältniß 1:2 des Hauptstabes zur Hülfsnadel nahe auf Null gebracht. Durch Ablenkungen aus zweiten Entfernungen war bestimmt worden, daß der Ablenkungswinkel  $\varphi$  in der Entfernung  $R$  ausgedrückt wurde durch

$$\tan \alpha = \frac{\text{Const}}{R^3} \left( 1 - \frac{10300}{R^2} \right).$$

Der *Abstand* des Spiegels von der Scale, deren Stellung immer durch das unbenutzte Senkel gegeben war, betrug 3015,0 Millimeter.

*Torsionsverhältniß* der Hülfsnadel = 0,00241.

Der mittlere Stand des *Bifilar* während der Ablenkungen sey endlich wieder durch  $\delta$  bezeichnet, so setzen wir bei beobachtetem Ablenkungswinkel  $\varphi$

$$\tan \varphi_0 = 1 (1 + 0,000105 \cdot \delta) \tan \varphi.$$



Dann ist

$$\frac{M}{T_0} = \frac{1,00241}{1 - \frac{10300}{R^2}} R^3 \operatorname{tg} \varphi_0.$$

Intensitätsbestimmungen wurden am 19. und 22. August ausgeführt. Die *Schwingungsdauer* wurde jedesmal zum Anfang und zum Schluß beobachtet. Man erhielt

	Dauer $\tau$ Sec.	Bogen $p$	Bifilar $\delta$	Correction auf $\infty$ kl. Bog. Sec.	Correction auf $T_0$ Sec.	$\tau_0$ Sec.
Aug. 19.	20,5709	282 Thstr.	+ 3,5	— 0,0004	+ 0,0038	26,5743
	20,5648	205	+ 8,9	— 0,0002	+ 0,0096	20,5742
					Mittel =	20,5742 Sec.
Aug. 22.	20,5793	220	— 1,5	— 0,0002	— 0,0015	20,5776
	20,5658	246	+ 5,1	— 0,0003	+ 0,0055	20,5710
					Mittel =	20,5743 Sec.

Die Ablenkungsbeobachtungen an der Hülfsnadel, auf welche der Stab  $M$  in den beiden um  $180^\circ$  verschiedenen ostwestlichen Lagen ablenkend wirkte, ergaben an einer Scale, deren Mittelpunkt auf  $770^{\text{mm}}$  war,

		Einstellungen		$\varphi$	$\delta$	$\varphi_0$
		Mm.	Mm.			
Aug. 19.	Nörtl.	1250,48	207,25	$4^\circ 54' 32''$	+ 3,5	$4^\circ 54' 38''$
	Südl.	1210,55	167,34	$4^\circ 54' 22''$	+ 6,2	$4^\circ 54' 35''$
					Mittel =	$4^\circ 54' 36''$
Aug. 22.	Nörtl.	1247,06	202,84	$4^\circ 54' 47''$	— 0,9	$4^\circ 54' 46''$
	Südl.	1229,33	185,62	$4^\circ 54' 36''$	+ 0,5	$4^\circ 54' 36''$
					Mittel =	$4^\circ 54' 41''$

Hieraus finden wir für den Nullpunkt des Bifilarmagnetometers die oben (S. 16) erwähnten Werthe

$$\text{Aug. 19. } T_0 = 1,83860$$

$$\text{Aug. 23. } T_0 = 1,83832$$

$$\text{Mittel } T_0 = 1,83846.$$

(Auch der Magnetismus  $M$  des Hauptstabes wird in sehr guter Uebereinstimmung = 538630000 resp. 538710000 gefunden.)

Aus dem Grade der Uebereinstimmung aller dieser Zahlen scheint zu folgen, daß mit solchen Hilfsmitteln

eine Bestimmung der Horizontal-Intensität bis auf einen Fehler von höchstens 0,1 Proc. unternommen werden kann.

### Absolute Widerstandsbestimmung.

Ich werde immer die Messungen *einer* Art zusammenstellen. Soweit es sich dabei um Operationen handelt, welche zu einer einzelnen von den vier ausgeführten absoluten Bestimmungen gehören, sollen sie mit Ia, Ib, II und III unterschieden werden.

*Erdinductor.* Derselbe ist in der Abhandlung Weber's „Anwendung der magnetischen Induction zur Messung der Inclination“ (Abh. d. Gött. Ges. 1853, Bd. 5, S. 53) beschrieben worden. Die Windungsfläche wird daselbst zu  $39216930\text{cm}^2$  angegeben. Nach einer Vergleichung des damals gebrauchten Maassstabes mit dem Normalmeter ist 1 Theil des ersteren  $= 1,00086\text{cm}$ , also ändert sich die obige Zahl in

$$S = 39284000\text{cm}^2.$$

Das *Galvanoskop* (Taf. I Fig. 1 in  $\frac{1}{4}$  natürl. Gröfse) besteht aus einem Multiplicator von circa 250 Windungen  $3\text{mm}$  starken Kupferdrahtes in 10 Lagen auf einen  $100\text{mm}$  breiten Holzrahmen gewunden. Die cylindrischen Magnete des astatischen Nadelpaares sind je  $170\text{mm}$  lang,  $14\text{mm}$  dick und wiegen jeder nahe  $200\text{gr}$ . Der innere besafs etwa 45 Millionen Einheiten Magnetismus, der äufsere 2 Millionen weniger. (Hierauf folgt, dafs der Localeinflufs an dem etwa  $5500\text{mm}$  entfernten Inductor höchstens den 100000. Theil des Erdmagnetismus betrug.)

Die Magnete liegen mit zwei eingedrehten Nuthen in den Doppelgabeln eines Bügels, welcher an einem Torsionskreis mit Spiegel hängt und um den Multiplicator herumgreift. Der obere horizontale Theil des Bügels ist verlängert und trägt an seinen Enden, im Abstand von je  $100\text{mm}$  von der Mitte, zwei kleine verticale Stifte zum Aufstecken zweier der Axe nach durchbohrter cylindrischer Messinggewichte für die Bestimmung des Trägheitsmoments. Die Gewichte haben  $28\text{mm}$  Durchmesser und eine Masse

von je 100<sup>gr</sup>. Nach Entfernung des oberen Magnets kann man auch in der Mitte des Bügels ein Stiftchen befestigen und beide Gewichte übereinander auf dasselbe stecken. Durch ein kleines, in der Figur nicht sichtbares, Laufgewicht wird der Schwerpunkt so regulirt, daß das Aufsetzen der Gewichte die Stellung nicht ändert.

Das Ganze hing mit einem 2,7<sup>m</sup> langen, etwa  $\frac{1}{4}$ <sup>mm</sup> dicken Stahldraht an einem Balken der Decke und war gegen Luftströmungen sorgfältig durch einen Kasten mit eingesetztem Planparallel-Glas geschützt.

### *Trägheitsmoment des Nadelpaares.*

Masse der Gewichte zusammen	= 199970 <sup>mgrm</sup>
Äußerer Halbmesser derselben	13,95 <sup>mm</sup>
Innerer                   "                   "	0,85 <sup>mm</sup> ,

folglich das Trägheitsmoment beider zusammen, bezogen auf ihre Axe,

$$= 199970 \frac{13,95^2 + 0,85^2}{2} = 19500000 \text{ Millimeter}^2 \text{ Milligrm.}$$

Abstand der Mittelpunkte der Gewichte von einander, wenn sie auf den äußeren Stiften steckten,

199,824<sup>mm</sup> bei 17°.

Also gemeinschaftliches Trägheitsmoment in letzterer Stellung, bezogen auf den Aufhängedraht, bei 17°

$19500000 + 199970 \cdot 99,912^2 = 2015700000 \text{ Mm.}^2 \text{ Mgrm.}$

und bei 22°,5                   2016100000   "       " .

Die zusammengehörigen Schwingungsdauern wurden immer bei nahe gleichen Bogen gemessen, so daß eine Reduction unnöthig ist. Wo zwei Beobachtungen bei derselben Belastung vorliegen, ist die eine immer vor, die andere nach der zweiten Belastung angestellt worden.

*Erste Bestimmung.* a) Temperatur = 22°,5. Die Schwingungsdauern des Nadelpaares betrugen

ohne Belastung 34,0771 und 34,0692; Mittel 34<sup>sec</sup>,0731,

mit Belastung an den Enden                   56<sup>sec</sup>,8157.

Daraus folgt das Trägheitsmoment bei 22°,5

$$\frac{34,0731^2}{56,8157^2 - 34,0731^2} \cdot 2016100000 = 1132400000,$$

$$\text{oder bei } 17^\circ \quad 1132200000 = K'.$$

b) Um die etwaige Excentricität des Schwerpunktes der Gewichte zu eliminiren, wurde jedes um  $180^\circ$  gedreht. Temperatur =  $17^\circ$ .

Ohne Belastung 34,1486 34,1304; Mittel  $34^{\text{sec}}, 1395$ ,  
mit Belastung an den Enden  $56^{\text{sec}}, 9060$ .

Daraus  $K'' = 1133400000$

Mittel  $K_1 = \frac{1}{2} (K' + K'') = 1132800000$  Millimeter<sup>2</sup> Mgrm.

*Zweite Bestimmung.* Temperatur =  $17^\circ$ . Der obere Magnet wurde entfernt. Derselbe hat die Länge 169,97, den Halbmesser 6,95<sup>mm</sup>, die Masse 199939<sup>gr</sup>. Also beträgt sein Trägheitsmoment

$$199939 \left( \frac{169,97^2}{12} + \frac{6,95^2}{4} \right) = 483800000.$$

Die Schwingungsdauer des übrigen Theiles war

Gewichte außen 17,3717 17,3720; Mittel  $17^{\text{sec}}, 3719$ .

Gewichte in der Mitte  $8^{\text{sec}}, 7154$ .

Das Trägheitsmoment des Ganzen ist hiernach

$$K_2 = \frac{8,7154^2}{17,3719^2 - 8,7154^2} \cdot 1996200000 - 19500000 \\ + 483800000 = 1135700000 \text{ Millimeter}^2 \text{ Milligrm.}$$

Nun unterliegt die erste Bestimmungsweise dem Einwande, daß bis jetzt noch nicht festgestellt worden, ob die Torsions-Elasticität eines Drahtes von seiner Belastung vollkommen unabhängig ist. Dort bildete die Elasticität aber den größeren Theil der Directions-kraft. Legen wir aus diesem Grunde der zweiten Bestimmung das doppelte Gewicht bei, so wird das Trägheitsmoment bei  $17^\circ$

$$K = 1134700000 \text{ Millimeter}^2 \text{ Milligrm.}$$

Davon kam etwa  $\frac{7}{8}$  den Magneten,  $\frac{1}{8}$  den Messingtheilen zu, so daß für eine Temperatur  $\Theta$

$$K = 1134700000 [1 + 0,000026 \cdot (\Theta - 17)].$$

*Schwingungsdauer.* Bei der *Reduction auf unendlich kleine Bogen* ist zu berücksichtigen, daß nur ein Theil der Directions-kraft von dem Erdmagnetismus, der andere von

der Elasticität des Drahtes herrührt. Aus der Schwingungsdauer 16 Secunden der Suspension allein wird der erstere Theil fast genau gleich der Hälfte des zweiten gefunden. Danach berechnet sich aus der bei dem Schwingungsbogen  $\alpha$  beobachteten Dauer  $t$  diejenige  $t_0$  für unendlich kleine Schwingungen

$$t_0 = t (1 - 0,005 \cdot \alpha^2).$$

Da  $t$  bei der Widerstandsbestimmung immer nahe  $= 34,4$  Secunden, der Scalenabstand  $= 4047$  Scalentheile war, so findet man die Correction für den Bogen  $\alpha$  Scalentheile gleich

$$- \frac{\alpha^2}{400000000} \text{ Secunden.}$$

Zu dieser, immer sehr kleinen Correction tritt diejenige aus dem *Gange der Uhr*. Die beobachteten Zeiträume sind mit  $1 - 0,00017$  zu multipliciren, was auf  $34,4$  Sec. ergibt

$$- 0,0059 \text{ Secunden.}$$

Bei den vier absoluten Messungen fanden sich zu der Nten Schwingung die in der folgenden Tafel angegebenen Umkehrzeiten, jede nach dem Gauß'schen Verfahren aus acht bis zehn beobachteten Durchgängen durch die Ruhelage abgeleitet. Aus den nebeneinanderstehenden Zeiten folgen die hinter dem Verticalstrich stehenden Schwingungsdauern. Die GröÙe der zugehörigen Schwingungsbogen, aus denen die höchstens  $0,0003$  Sec. betragende Correction auf unendlich kleine Bogen sich ergibt, können unter der Bestimmung des logarithmischen Decrementes nachgesehen werden.

	N.	Zeit	N.	Zeit	Schwingungsdauer			Mittel $t_0$
					beob.	Correct.	corrigirt	
Ia.	4	33 <sup>m</sup> 28,15 <sup>s</sup>	17	40 <sup>m</sup> 56,16 <sup>s</sup>	34,4625 <sup>s</sup>	—0,0061 <sup>s</sup>	34,4564 <sup>s</sup>	34,4636 <sup>s</sup>
	17	40 56,16	39	48 24,36	34,4769	—0,0060	34,4709	
Ib.	4	12 3,12	20	21 14,06	34,4336	—0,0061	34,4275	34,4283
	12	16 38,51	28	25 49,47	34,4352	—0,0061	34,4291	
II.	4	11 33,47	20	20 44,40	34,4328	—0,0062	34,4266	34,4255
	12	16 8,95	28	25 19,84	34,4304	—0,0061	34,4243	
III.	3	9 21,28	15	16 14,35	34,4222	—0,0061	34,4161	34,4140.
	9	12 47,80	21	19 40,82	34,4181	—0,0061	34,4120	



*Logarithmisches Decrement  $\lambda_0$  bei unterbrochener Kette.* Dasselbe wurde in bekannter Weise zusammen mit den vorigen Zeitbeobachtungen durch Ablesung der Umkehrpunkte genommen. Dabei war Sorge getragen, daß die Bogen im Durchschnitt etwa ebenso groß waren wie bei den Zurückwerfungsbeobachtungen. Jeder Bogen in der folgenden Tabelle ist das Mittel aus vier benachbarten. Die Zahlen sind bereits auf unendlich kleine Schwingungen reducirt.

Bedeutet  $a_m$  den  $m$ ten,  $a_n$  den  $n$ ten Bogen, so ist das Dämpfungsverhältniß

$$K = \left(\frac{a_m}{a_n}\right)^{\frac{1}{n-m}} \text{ und } \lambda_0 = \log \text{ nat } k.$$

	$m$	$a_m$	$n$	$a_n$	$k$	Mittel
Ia.	3	302,81	20	247,17	1,01201	$k = 1,01194$ $\lambda_0 = 0,01187.$
	7	288,48	29	222,30	1,01192	
	17	255,81	32	214,30	1,01189	
Ib.	3	313,27	20	251,14	1,01309	$k = 1,01334$ $\lambda_0 = 0,01325.$
	7	298,16	24	238,15	1,01331	
	11	283,29	28	225,64	1,01347	
	15	268,72	32	214,02	1,01348	
II.	3	388,10	20	316,94	1,01199	$k = 1,01203$ $\lambda_0 = 0,01196.$
	7	370,14	24	302,18	1,01200	
	11	352,90	28	287,80	1,01207	
	15	336,47	32	274,39	1,01207	
III.	3	336,82	15	285,50	1,01387	$k = 1,01400$ $\lambda_0 = 0,01390.$
	7	318,93	19	269,87	1,01402	
	11	301,73	23	255,04	1,01411	

*Zurückwerfungsbeobachtungen.* Der Abstand der Scale von der belegten Spiegelfläche betrug 4050,6<sup>mm</sup>, wovon 5,6<sup>mm</sup> durch Glasplatten dargestellt wurden. Das Brechungsverhältniß des Glases gleich 1,5 angenommen, ist  $\frac{5,6}{3} = 1,9^{\text{mm}}$  von obiger Zahl abzuziehen, um die Ablenkung der Lichtstrahlen durch Brechung zu compensiren. Also ist

$$r = 4048,7 \text{ Millimeter.}$$



Eine an der Scale gemessene Schwingungsweite  $a$  bedeutet an einem Kreise vom Halbmesser Eins den *Bogen*  $A$  <sup>1)</sup>

$$A = \frac{a}{8097,4} \left( t - \frac{1}{3} \frac{a^2}{8097^2} \right) = \frac{a - 0,0000000051a^3}{8097,4}.$$

Während der Zurückwerfungen wurde das *Bifilarmagnetometer* beobachtet und aus den graphisch dargestellten Ablesungen die Einstellung  $\delta$  (vgl. S. 21) für die Zeit jedes Inductionstosses abgeleitet.

Ich will den Beobachtungssatz Ia ausführlich mittheilen.  $s_1, s_2, s_3, s_4$  sind die beobachteten Umkehrpunkte an der Scale; die Inductionstöße liegen vor  $s_1$  und  $s_3$ . Hinter dem Verticalstrich sind der große Bogen  $a = s_3 - s_1$  und der kleine  $b = s_2 - s_1$  gegeben, immer das Mittel aus zwei benachbarten Differenzen. Durch den Horizontalstrich ist die merklich eingetretene Constanz der Schwingungen angezeigt, die immer sehr bald eintrat, da man von derjenigen, durch Vorversuche bestimmten Anfangstellung des Inductors ausging, bei welcher gleich der erste Ausschlag nahe den schließlichen constanten Werth hatte.

## Ia.

Bifilar $\delta$	Umkehrpunkte				Bogen	
	$s_1$	$s_2$	$s_3$	$s_4$	$a$	$b$
	299,2	602,7	676,7	374,6	377,5	228,1
+ 5,0	302,4	605,8	679,1	376,4	375,50	230,30
+ 4,0 + 3,1	303,4	605,5	679,3	376,3	375,80	229,15
+ 2,4 + 2,1	303,8	605,9	679,8	377,0	375,75	229,25
+ 2,0 + 1,7	304,2	606,2	679,8	376,9	375,60	229,25
+ 1,5 + 1,3	304,2	606,1	679,9	377,1	375,65	229,10
+ 1,1 + 0,7	304,2	606,0	679,9	376,8	375,70	229,05
Mittel $\delta = + 2,3$					Mittel = 375,70	229,16
$T = 1,8389$					Correction wegen Theilfehler = -4,15	-2,75
					- 0,0000000051 $\cdot a^3 =$ -0,26	-0,06
					Corrigirt 371,29	226,35.

- 1) Wollte man noch Rücksicht darauf nehmen, daß ein Drittel des Drehungsmomentes nicht dem Winkel sondern dem Sinus proportional ist, so würde  $\frac{97}{288}$  anstatt  $\frac{1}{3}$  zu nehmen seyn. Der Unterschied ist verschwindend.

$$\text{Folglich } A = \frac{371,29}{8097,4} = 0,045853.$$

$$B = \frac{226,35}{8097,4} = 0,027953.$$

$$\lambda = \log \text{ nat } \frac{A}{B} = 0,49492.$$

Ebenso wurden die anderen Sätze erhalten und reducirt. Ich gebe im Folgenden gleich die Schwingungsbogen.

Ib.			II.			III.		
$\delta$	$a$	$b$	$\delta$	$a$	$b$	$\delta$	$a$	$b$
+1,3	373,60	227,85	+12,3	374,00	228,55	+5,4	374,65	227,90
1,9	3,45	7,90	12,2	4,05	8,50	5,9	5,10	8,05
2,0	3,55	8,00	12,2	4,20	8,50	6,3	5,25	8,25
2,1	3,75	8,15	12,3	4,25	8,50	6,7	5,30	8,20
2,2	3,55	8,00	12,5	4,35	8,55	7,2	5,40	8,25
2,2	3,55	8,05	13,3	4,40	8,55	7,8	5,00	8,40
2,4	3,65	7,85				8,9	5,30	8,30
2,9	3,45	7,85				10,2	5,70	8,30
3,6	3,60	8,20				11,5	5,75	8,55
+2,3	373,57	227,98	+12,5	374,21	228,53	+7,8	375,27	228,24
	—3,97	—2,74		—4,01	—2,68		—4,00	—2,71
	—0,26	—0,06		—0,26	—0,06		—0,26	—0,06
	369,34	225,18		369,94	225,79		371,01	225,47.
	$A = 0,045613$			$A = 0,045686$			$A = 0,045819$	
	$B = 0,027810$			$B = 0,027884$			$B = 0,027846$	
	$\lambda = 0,49480$			$\lambda = 0,49375$			$\lambda = 0,49802$	
	$T = 1,8389.$			$T = 1,8409.$			$T = 1,8400.$	

#### VI. Berechnung des absoluten Widerstandes.

Setzen wir diese Zahlen für  $A$ ,  $B$ ,  $\lambda$ ,  $T$ , ferner die für  $\lambda_0$ ,  $t_0$ ,  $K$  und  $S$  in die Formel ein (S. 14)

$$w = 32 \frac{S^2 T^2}{K} \frac{t_0}{\sqrt{\pi^2 + \lambda_0^2}} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} - \frac{\lambda_0}{\sqrt{\pi^2 + \lambda_0^2}} \right) \frac{AB}{(A^2 + B^2)^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{A}{B} \right)^{\frac{2}{\pi} \arctan \frac{\lambda}{\pi}},$$

so erhalten wir den absoluten Widerstand Inductor + Galvanometer für die vier Bestimmungen, indem wir als Einheit den Widerstand  $10^{10} \frac{\text{Mm.}}{\text{Sec.}}$  oder kurz  $\frac{\text{Erdquadrant}}{\text{Secunde}}$  setzen:

Bestimmung	Ia	Ib	II	III	
$w =$	3,9687	3,9937	3,9903	3,9849	$\frac{\text{Erdquadrant}}{\text{Secunde}}.$

Der größte Unterschied dieser Zahlen entspricht einer Temperaturänderung der Drahtmassen um weniger als 2°, welche nicht controlirt werden kann.

#### VII. Vergleichung des Widerstandes $w$ mit Siemens'schen Etalons.

Die beiden Etalons von je 4 Quecksilbereinheiten, mit No. 1135 und No. 1143 bezeichnet, waren bei den Temperaturen + 19°,4 resp. 18°,3 als richtig verbürgt. Die Zunahme des Widerstandes in dem Neusilberdraht betrug auf 1° 0,0004 des Ganzen. Hiernach müßte das Verhältniß bei gleicher Temperatur gewesen seyn

$$\frac{\text{No. 1143}}{\text{No. 1135}} = 1,00044.$$

Ich fand durch Vergleichung mit dritten Widerständen

$$1,00050 \quad 1,00046 \quad 1,00055; \text{Mittel} = 1,00050.$$

Die Differenz von obigem Verhältniß entspricht einem Temperaturfehler von nur 0°,15 und kann somit als Probe für die Genauigkeit der Copien und der Vergleichungsmethode dienen.

Da bei dem Beginn der Messungen die Etalons noch nicht vorlagen, so hatte ich selbst vier provisorische Neusilberwiderstände (ich will sie mit  $A, B, C, D$  bezeichnen) nahe gleich je 4 Siem. hergestellt, die bei der Bestimmung I zur Vergleichung mit dem Inductor dienten. Später wurden sie auf die inzwischen eingetroffenen Etalons zurückgeführt. Danach war ihr Werth bei 18°,85

$$A = 4,1021 \quad B = 4,0977 \quad C = 4,1095 \quad D = 4,0965 \text{ Siem.}$$

Zur Interpolation waren noch zwei Zehntel Siem. nothwendig. Sie wurden aus zwei Stücken Neusilberdraht gebildet, die in Kupferstifte eingelöthet zwischen den letzteren je 325<sup>mm</sup> lang waren. Da sich ferner ergab, daß 3250<sup>mm</sup> desselben Drahtes bei + 12°,0 den Widerstand 1 Siem. hatten, so stellen besagte Stücke bei + 12°,0 richtige Zehntel vor.

Da die Kette Inductor + Galvanometer durch Hinzufügen eines kleinen Ballastes von Kupferdraht, der einmal eingeschaltet blieb, auf nahe 4 Siem. ergänzt worden war, so konnte zur Vergleichung ein Differentialgalvanometer angewandt werden. Dasselbe war äußerlich dem S. 24 beschriebenen ähnlich. Um von thermischen Einflüssen ganz unabhängig zu seyn, dienten nur kurze, durch einen Weber'schen Magnet-Inductor nach der Multiplicationsmethode hervorgebrachte Ströme zur Vergleichung, welche durch die beiden Widerstände und die beiden Galvanometerdrähte verzweigt wurden. Die Erwärmung durch die sehr schwachen kurzen Ströme ist jedenfalls ganz verschwindend; gleichzeitig aber haben auch zufällige thermoelektromotorische Kräfte die bei einer über einen größeren Raum ausgebreiteten Leitung unvermeidlich sind, gar keinen Einfluss, da die Inductionsströme an Richtung alterniren. Das angewandte Verfahren, insbesondere auch mit Rücksicht auf den im Inductor entstehenden Extrastrom, habe ich in diesen Annalen Bd. 142, S. 418 ausführlich mitgetheilt und verweise auf den genannten Aufsatz.

Die Aufstellung sämmtlicher Instrumente zeigt schematisch Fig. 2 Taf. I. *C* ist ein Stöpselcommutator mit sechs Kupferplatten aus Hartgummi, massiv und sehr sorgfältig gearbeitet. Daneben befanden sich fünf solide Klemmschrauben, welche durch Schieber leitend mit einander verbunden werden konnten. Wie die übrigen Theile hiermit verbunden waren, zeigt die Figur an. *J* und *G*, Erdinductor und Galvanometer bilden die Kette, deren absoluter Widerstand bestimmt wird; diese wird durch Stöpseln bei (1) in sich geschlossen. Behufs der Vergleichung mit dem Siemens'schen Etalon wird (1) entfernt, dagegen stöpselt man jetzt an den beiden (2). Dann ist also der Etalon *E* mit dem einen, die Kette *J G* mit dem anderen Zweig des Differentialmultiplikators *D* zusammen geschaltet. Um sie in Bezug auf diese Zweige zu vertauschen, brauchen nur die Stöpsel bei (2) herausgezogen und bei (3) eingesetzt zu werden. *M* ist die Stromquelle, der Magnetinductor

(welcher während der absoluten Messungen entfernt war). Die zu *E* oder *JG* hinzugefügten Zehntel sind durch 0,1 bezeichnet; durch Zuschieben und Festschrauben der Vorreiber werden sie unwirksam.

Die Nadeln des Galvanometers *G* wurden selbstverständlich während der Vergleichung festgelegt. Daß die Bewegung des Inductionsmagnets in *M*, der bekanntlich aus zwei mit gleichen Polen gegeneinandergesetzten Magneten besteht, keine Fernwirkung auf den Inductor ausübte, wurde besonders constatirt.

Die Versuche zu detailliren ist überflüssig, da die Fehler der Vergleichung jedenfalls gegen diejenigen der absoluten Bestimmung nicht in Betracht kommen. Uebrigens ist das in der citirten Abhandlung S. 421 angezogene Beispiel eine der hier vorgekommenen Bestimmungen.

No. Ia und Ib der absoluten Messungen gehören zu einer *zwischen* ihnen vorgenommenen Vergleichung, und zwar mit den provisorischen Etalons, da die Siemens'schen damals noch nicht eingetroffen waren. II und III sind an anderen Tagen angestellt worden, wobei eine Vergleichung vorausging und nachfolgte. Die Versuche ergaben den Widerstand *w* oder Inductor + Galvanometer gleich folgenden Zahlen in Siemens'schen Einheiten:

I. Temperatur der Etalons = + 15°,3.

$$A + 0,0071 = 4,1034 \text{ Siem.}$$

$$B + 0,0111 = 4,1030 \text{ „}$$

$$C + 0,0003 = 4,1034 \text{ „}$$

$$D + 0,0113 = 4,1020 \text{ „}$$

$$\begin{array}{r} \text{Mittel} \\ w = 4,1029 \text{ Siem.} \end{array}$$

		Anfang	Schluss	In Siemens'schen Einheiten		
II.	Temp. = +14°,8		+15°,0	Anfang	Schluss	Mittel
	(No. 1135) + 0,1136		+ 0,1108	4,1062	4,1038	4,1050
	(No. 1143) + 0,1118		+ 0,1089	4,1062	4,1036	4,1049
						$w = 4,1049 \text{ Siem.}$
III.	Temp. = +13°,8		+14°,2			
	(No. 1135) + 0,1002		+ 0,1104	4,0915	4,1022	4,0968
	(No. 1143) + 0,0980		+ 0,1086	4,0906	4,1019	4,0962
						$w = 4,0965 \text{ Siem.}$



## VIII. Resultate.

Indem wir diese in Siemens'schen Einheiten ausgedrückten Widerstände mit denselben nach absolutem Maafse bestimmten (S. 31) vergleichen, erhalten wir

- I. 4,1029 Siem. = 3,9812  $\frac{\text{Erdqn.}}{\text{Sec.}}$ ; 1 Siem. = 0,9703.  
 II. 4,1049 „ = 3,9903 „ „ = 0,9721.  
 III. 4,0965 „ = 3,9849 „ „ = 0,9728.

Im Mittel also

$$1 \text{ Siem. Quecksilber-Einheit} = 0,9717 \frac{\text{Erdquadrant}^1}{\text{Secunde}}.$$

Was das Verhältniß der *British Association* Einheit zur Siemens'schen betrifft, so darf als zuverlässigster bis jetzt veröffentlichter Werth wohl derjenige angesehen werden, welchen Hr. Dehms aus einer von Hrn. Jenkin angestellten Vergleichung ableitet<sup>2)</sup>,

$$1 \text{ British Association Einheit} = 1,0493 \text{ Siem.}$$

Hr. Dehms und Hr. Hermann Siemens hatten die Güte, auf meine Bitte eine neue Vergleichung anzustellen, wobei zunächst eine im Siemens'schen Laboratorium vorhandene *British Association* Einheit (No. 61) sich = 1,0473 erwies. Da diese Vergleichung wegen Beschädigung der Einheit in der Luft vorgenommen werden mußte, wird ihr keine entscheidende Bedeutung beigelegt. Ferner kamen die *British Association* Einheiten der Herren Brix (No. 21) und Weber (No. 51) zur Vergleichung und ergaben vollständig übereinstimmend mit der obigen Zahl den Werth 1,0493. Vergleicht man dieses Zusammenstimmen mit den früheren enormen Differenzen in den Angaben über Widerstandseinheiten, so liegt darin ein sehr erfreulicher Beweis von dem Fortschritt auf diesem Gebiete der Messung<sup>3)</sup>.

Unter Benutzung der Zahl 1,0493 findet sich schliesslich

$$1 \text{ British Association Einheit} = 1,0196 \frac{\text{Erdquadrant}}{\text{Secunde}},$$

1) In dem Resultat 0,9705 (Gött. Nachr. 1870, S. 523) war ein Rechenfehler untergelaufen.

2) Diese Ann. Bd. CXXXVI, S. 404; *Rep. Brit. Assoc.* 1864. S. 349.

3) Im 1. Heft 1873 dieser Annalen findet sich die Arbeit.



d. h. diese Einheit wäre danach um nahe 2 Proc. größer, als beabsichtigt wurde.

Die *elektromotorischen Kräfte* Daniell und Grove sind von Ammann und mir = 11,71 resp. 19,98 Siem. Weber gefunden worden; sie haben also den absoluten Werth <sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} \text{Daniell} &= 11,38 \cdot 10^{10} \frac{\text{Mm.}^{\frac{3}{2}} \text{ Mgrm.}^{\frac{1}{2}}}{\text{Secunde}^2} \\ \text{Grove} &= 19,42 \cdot 10^{10} \quad \text{„} \quad \text{„} \end{aligned}$$

Die thermoelektromotorische Kraft *Neusilber-Eisen* ist in derselben Einheit = 2400000 für 1° Temperaturdifferenz der Löthstellen in mittlerer Temperatur.

## II. *Bestimmung der optischen Constanten des Kupfervitriols; von Carl Pape.*

1. In früheren Abhandlungen <sup>2)</sup> ist es versucht, den Zusammenhang zwischen den Axensystemen zu ermitteln, auf welche verschiedene physikalische Eigenschaften der Krystalle zu beziehen sind. Es hat sich ergeben, daß das thermische mit dem chemischen Axensysteme stets zusammenfällt und gleichzeitig in allen Krystallsystemen auch als das natürliche rechtwinklige krystallographische Axensystem anzusehen ist. Bei anderen physikalischen Eigenschaften findet eine ähnliche einfache Beziehung der entsprechenden Axensysteme zu den genannten in dieser Allgemeingültigkeit nicht statt, obwohl überall eine überhaupt vorhandene Abhängigkeit zu erkennen ist, soweit vorliegende Beobachtungen ein Urtheil gestatten.

Am meisten maßgebend erweist sich bis jetzt das thermische Axensystem noch für die Richtung der Axen

1) Vergl. diese Ann. Bd. CXLI, S. 458, wobei zu bemerken, daß, nach den erforderlichen Reductionen, die von Ammann und mir gefundenen Zahlen sehr nahe mit den Resultaten von Waltenhofen's übereinstimmen. (Ann. Bd. CXXXIII, S. 478.)

2) Diese Ann. Bd. 125, 133, 135.

der Wärmeleitung und der optischen Elasticität. Wir wissen, daß in viergliedrigen, zwei- und zweigliedrigen und sechsgliedrigen Krystallen alle drei Axensysteme zusammenfallen und daß bei den zwei- und eingliedrigen wenigstens eine der Axen immer mit der krystallographischen Symmetrieaxe gleiche Richtung hat, während die beiden anderen in der Symmetrieebene eine von vornherein nicht zu bestimmende Lage haben. Für die optischen Erscheinungen läßt sich dies specieller dahin aussprechen, daß entweder die optischen Axen in der Symmetrieebene liegen, ohne daß sich für die größte und kleinste Elasticitätsaxe eine bestimmte Richtung angeben läßt, oder daß die Ebene der optischen Axen rechtwinklig zur Symmetrieebene liegt und bei den verschiedenen Krystallen bald die erste, bald die zweite Mittellinie mit der Symmetrieaxe zusammenfällt.

Nur bei den ein- und eingliedrigen Krystallen kennen wir bis jetzt irgend eine Abhängigkeit der Richtung der Wärmeleitungsaxen oder der der optischen Elasticität von den Krystallaxen nicht. Es wäre nicht unmöglich, daß sie dennoch vorhanden und nur deshalb nicht erkannt wäre, weil die schiefwinkligen Axen, auf welche man die Krystalle dieses Systemes zu beziehen pflegt, dem jedesmaligen Bedürfnisse entsprechend, mehr oder weniger willkürlich gewählt sind und ihre Berechtigung in keinerlei physikalischen Gründen, sondern höchstens darin finden, daß sie eine übersichtlichere Darstellung der verschiedenen Flächenformen gestatten. Denkbare wäre es, daß auch hier eine gewisse Gesetzmäßigkeit hervorträte, wenn der Untersuchung das mit den chemischen Axen zusammenfallende thermische Axensystem zu Grunde gelegt würde, da dasselbe auch in krystallographischer Beziehung den Bedingungen entspricht, welche man als charakteristisch für das natürliche rechtwinklige krystallographische Axensystem annimmt. Die Möglichkeit, daß unter diesen Umständen sich wenigstens eine Beziehung ähnlich der im zwei- und eingliedrigen Systeme herausstellen könnte,

müßte um so eher zugelassen werden, als sich sowohl beim Kupfervitriol, wie bei dem ebenfalls  $1 + 1$  gliedrigen Axinit neben den eingliedrigen auch zweigliedrige Formen zeigen, sobald diese Krystalle auf rechtwinklige Axen bezogen werden, wenn auch die Symmetrie des  $2 + 1$  gliedrigen Systemes sich nicht herausstellt.<sup>1)</sup>

Aus diesen Gründen schien es mir interessant zu seyn, für den einzigen Krystall dieses Systemes, bei dem die zusammenfallenden thermischen, chemischen und krystallographischen Axen ihrer Lage nach bekannt sind, den Kupfervitriol, unter Berücksichtigung der vorhandenen Angaben über die optischen Constanten dieses Salzes, nach einer solchen Gesetzmäßigkeit zu suchen. Bei genauerer Prüfung dieser Beobachtungen ergab sich aber sofort, daß sie bei großer Dürftigkeit wenig Vertrauen erweckend sind und für den ausgesprochenen Zweck sich nicht verwerthen lassen. Sie enthalten außer der Bemerkung, daß der Krystall optisch negativ sey, nur Zahlenwerthe für den größten und kleinsten Brechungsexponenten und im Uebrigen nur eine Schätzung des Winkels der optischen Axen, der Lage ihrer Ebene und der Richtung einer der Axen. Diese Angaben wiederholen sich überall in genau derselben Weise<sup>2)</sup> und differiren hier und da nur in sofern, als der Eine sagt, die Axen für die verschiedenen Farben gehen nicht merklich auseinander<sup>3)</sup>, der Andere dagegen behauptet, daß sie ziemlich stark divergiren.<sup>4)</sup> Die Schätzungen und auch die Angabe, daß die Lage der optischen Axen für die verschiedenen Farben wenig abweicht, sind auf Beer zurückzuführen. Die Zahlenwerthe

1) Diese Ann. Bd. 133, S. 383.

2) Beer, diese Ann. Bd. 82, S. 63 und Einl. in d. höhere Optik; Grailich in der Uebersetzung von Miller's Krystallographie; Descloiseaux *de l'emploi des propriétés optiques biréfringentes en Minéralogie*; Schrauf, die Revision der vorhandenen Beobachtungen an krystall. Körpern von A. Weiss und A. Schrauf in den Abh. d. Wiener Akademie XXXIX. 1860.

3) A. a. O. bei Beer, Grailich, Schrauf.

4) Descloiseaux a. a. O.

der beiden Brechungsexponenten rühren dagegen, wie auch gewöhnlich bemerkt wird, von Brewster her. Ein Aufsatz *A table of refractive Densities computed from Dr. Brewster's Experiments* in dem 1827 erschienenen 22. Bande des *Quarterly Journal of Science, Literature and the Arts* enthält nur diese Zahlen und die Bemerkung, daß sie einer, 1813 zu Edinburgh erschienenen Publication Brewster's in dem *Treatise on philosophical Instruments* entnommen seyen. Unter Berücksichtigung der Zeit, in welcher sie ermittelt sind, dürften aber auch diese Zahlen mit Vorsicht aufzunehmen seyn und somit die sämtlichen Angaben über das optische Verhalten des Kupfervitriols unbrauchbar erscheinen.

Sollte der beabsichtigte Versuch nicht angegeben werden, so mußte zu der besonderen Bestimmung der optischen Constanten des Kupfervitriols geschritten werden, und ich habe mich dazu entschlossen, da die Kenntniß derselben schließlicly auch an und für sich von Interesse ist. Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate dieser Untersuchung und beschäftigt sich ausschließlicly damit, da aus denselben leicht zu übersehen ist, daß für die gesuchte gesetzmäßige Beziehung zwischen den Axen der optischen Elasticität und den thermischen Axen keinerlei Anhalt gewonnen werden kann.

2. Um die Richtung der optischen Axen sowie die drei Hauptbrechungsexponenten zu bestimmen, muß bei Krystallen des  $1 + 1$  gliedrigen Systemes im Allgemeinen zunächst die Ebene der optischen Axen ihrer Lage nach ungefähr bekannt seyn und darauf mittelst eines aus dem Krystalle geschliffenen Prismas, dessen brechende Kante senkrecht zu dieser Ebene steht, der mittlere Brechungsexponent angenähert ermittelt werden. Darauf ist eine Platte aus dem Krystalle zu schleifen, deren parallele Flächen rechtwinklig zu der ersten Mittellinie stehen, und an derselben der Winkel der scheinbaren optischen Axen zu messen, sowie die Lage beider zu der dem Beobachter zugekehrten, nach ihrer Lage am Krystalle bekannten Fläche und noch zweien an der Platte vorhandenen natür-



lichen Krystallflächen. Aus diesen Beobachtungen und dem zuerst gefundenen mittleren Brechungsexponenten läßt sich dann die Richtung der wahren optischen Axen ableiten. Nach diesen Resultaten sind darauf Prismen anzufertigen, deren brechende Kanten den drei Elasticitätsaxen parallel laufen, und an ihnen die drei Brechungsexponenten zu beobachten. Da jedes richtig geschliffene Prisma zwei Brechungsexponenten liefert, bei drei Prismen jeder also doppelt bestimmt ist, so besitzt man im Vergleiche beider das Mittel, zu prüfen, ob die ursprüngliche Bestimmung des mittleren Brechungsexponenten hinreichend zuverlässig ist, oder nicht. Im letzteren Falle würde man mit dem Mittel aus seinen zuletzt erhaltenen Werthen die wahren optischen Axen von Neuem berechnen und nach dieser Rechnung neue Prismen schleifen müssen.

In dieser Weise ist auch für den vorliegenden Fall die Untersuchung ausgeführt, nur habe ich die directe angenäherte Bestimmung des mittleren Brechungsexponenten unterlassen und mich damit begnügt, statt dessen das Mittel aus den von Brewster angegebenen Werthen des größten und kleinsten Brechungsexponenten zu benutzen, in der Voraussetzung, daß dasselbe zum Zweck der ersten, ungefähren Orientirung hinreichend genau sein würde. Durch die weiteren Beobachtungen hat sich dieser Weg als sehr zweckmäßig erwiesen, indem die so gewonnene Zahl zufällig mit dem wirklichen Werthe des mittleren Brechungsexponenten für eine mittlere Farbe übereinstimmt, während für den größten und kleinsten Exponenten andere als die Brewster'schen Zahlen gefunden sind.

Die Krystallplatten, an denen die Lage der optischen Axen ermittelt werden sollte, wurden nach der vorläufigen Orientirung so geschliffen, daß ihre beiden parallelen Flächen möglichst rechtwinklig zur ersten Mittellinie zu liegen kamen und beide Ringsysteme deutlich zu sehen waren. Unter Bezugnahme auf die im 133. Bande dieser Annalen auf Tafel II gegebenen Zeichnungen der Kupfervitriolkrystalle liegt die eine dieser Flächen, die in der



Folge mit  $f$  bezeichnet wird, rechts oben, wenn bei verticaler Stellung der Axe der Zone  $rm\bar{t}$  die Fläche  $p$  ( $\bar{1}11$ ) dem Beobachter zugekehrt ist und  $r$  rechtwinklig zur Projectionsebene steht. Von den beiden optischen Axen liegt dann die mit  $O_1$  bezeichnete unten rechts, die andere  $O_2$  oben links von  $f$ . Die Zeichnung Fig. 3, Taf. I. zeigt in Form einer Kugelconstruction mit Angabe der entsprechenden scheinbaren optischen Axen  $O_1$  und  $O_2$  andeutungsweise die gegenseitige Lage der Axen und der zur Bestimmung benutzten Flächen  $p$ ,  $t$ ,  $\bar{m}$ , wie sie sich bei einer der benutzten Platten herausgestellt hat. Es wurden gerade diese Flächen  $p$ ,  $t$ ,  $m$  gewählt, weil sie die einzigen waren, welche sich an den wenigen zur Untersuchung sonst überhaupt geeigneten Krystallen als hinreichend spiegelnd erwiesen und dabei auch eine für die Rechnungen vortheilhafte Lage besaßen.

Als Meßinstrument ist das von mir bereits vielfach benutzte, ungemein vielseitig verwendbare kleine Meyerstein'sche Spectrometer mit dem zu goniometrischen Messungen beigegebenen Krystallträger gebraucht. Bei der Möglichkeit, das Beobachtungsfernrohr nach Belieben mit dem drehbaren Theilkreise, oder dem Fußse des Instrumentes fest zu verbinden, genügte es allen Anforderungen, die bei dieser Untersuchung an ein Meßinstrument zu stellen sind, wenn man, was in diesem Falle genügend erschien, sich mit einer Genauigkeit der Ablesung bis auf Minuten begnügt, die neuerdings einfacher und in erhöhtem Maße durch Anbringung eines zweiten Nonius gesichert war. Das Beobachtungsfernrohr mußte hier, wie früher bei der Bestimmung der thermischen Axen umgekehrt angewandt werden, so daß das Objectiv dem Beobachter zugekehrt war und als Ocular diente. Es war das erforderlich, weil die natürlichen Flächen nur so scharfe Spiegelbilder der als Visirobjekte benutzten Lothe geben. Aber auch ganz abgesehen hiervon war diese Vorkehrung durchaus nöthig, um die nie sehr großen Krystallplatten

überhaupt benutzen und mit möglichster Schärfe auf die optischen Axen, die Mittelpunkte der Ringsysteme, einstellen zu können. Platten von so bedeutender Ausdehnung, wie sie erforderlich seyn würden, um bei gewöhnlicher Richtung des Fernrohres nur einen der Ringe zu sehen und den Mittelpunkt sicher zu erkennen, waren nicht herzustellen, da das Innere großer Krystalle nie durchweg klar ist. Bei den benutzten Platten, deren Schliffflächen bei einer Dicke von ungefähr 2,5 bis 3<sup>mm</sup> eine Ausdehnung von nur etwa 4 zu 10<sup>mm</sup> hatten, war das Innere durchweg klar, spiegelten die natürlichen Flächen gut und konnte ein sehr scharf begrenztes System von 4 bis 6 Ringen gleichzeitig übersehen werden, sobald auf die optische Axe eingestellt war, und eine bedeutend größere Zahl ging beim Drehen des Krystalles durch das Gesichtsfeld.

Beim Beobachten der optischen Axen wurde das einfallende Licht durch ein Nicol'sches Prisma polarisirt und ging nach seinem Austritte aus dem Fernrohre durch eine, unmittelbar vor das als Ocular dienende Objectivglas angebrachte Turmalinplatte ins Auge.

Nach Feststellung der Lage beider Schliffflächen unter einander und zu den natürlichen Flächen wird der scheinbare Winkel der optischen Axen für die beiden Fälle bestimmt, daß einmal die eine und dann die andere Schlifffläche dem Beobachter zugekehrt ist. Hiernach ist die Neigung der scheinbaren optischen Axen gegen das Loth der dem Beobachter zugewandten Schlifffläche zu ermitteln. Zu dem Zwecke wird die Platte so gerichtet, daß diese Fläche senkrecht steht und die betreffende optische Axe gesehen werden kann. Das erstere ist der Fall, wenn den, nach einem in der Gesichtslinie angebrachten Lothe  $l_1$  parallel gerichteten Parallelfäden des Fernrohres ein zweites Loth  $l_2$  parallel von der Fläche gespiegelt wird. Auf das Loth  $l_1$  wird das Fernrohr eingestellt, darauf durch eine Drehung des Krystallträgers die optische Axe und durch passende Veränderung des horizontal verschiebbaren Aufhängepunktes des Lothes  $l_2$  dessen Spiegelbild

an dieselbe Stelle gebracht. Bei dem Abstände beider Lothe vom Krystalle von 3 bis 4<sup>m</sup> kann diese Einstellung sehr genau bewirkt werden. Nach Entfernung des Krystalles wird der Theilkreis mit dem daran befestigten Fernrohre gedreht, bis das Loth  $l_2$  direct zu sehen ist und auf dieses eingestellt. Aus dem Drehungswinkel  $\alpha$  ergibt sich dann der Winkel  $\varphi$  zwischen der Flächennormale und der scheinbaren optischen Axe:

$$\varphi = 90 - \frac{\alpha}{2}.$$

Zur Bestimmung des Winkels  $\varphi$  zwischen einer optischen Axe und dem Lothe einer der natürlichen Flächen wird zunächst das Fernrohr mit dem Fusse des Instrumentes fest verbunden, darauf die Platte so befestigt, daß die optische Axe eingestellt werden kann und gleichzeitig die natürliche Fläche vertical steht, also bei einer Drehung des Theilkreises ein Loth den vertical gestellten Fäden des Fernrohres parallel spiegelt. Nachdem das Fernrohr auf die optische Axe und ein Loth  $l_1$  eingestellt ist, wird die Platte mit dem Kreise um einen Winkel  $\beta$  gedreht bis ein zweites Loth  $l_2$  von der natürlichen Fläche an der Stelle reflectirt erscheint, auf welcher vorher  $l_1$  zu sehen war. Hierauf wird das Fernrohr an dem Kreise befestigt, auf  $l_1$  eingestellt und der Winkel  $\gamma$  gemessen, um welchen es gedreht werden muß, bis das direct gesehene Loth  $l_2$  eingestellt ist. Für unveränderte Lage der verticalen Drehungsaxe des Instrumentes während beider Beobachtungen muß durch besondere Vorkehrungen gesorgt sein. Aus  $\beta$  und  $\gamma$  ergibt sich dann der gesuchte Winkel

$$\varphi = \beta \pm \left(90 - \frac{\gamma}{2}\right),$$

wobei das positive Vorzeichen gilt, wenn das Loth  $l_2$  beim Einstellen auf  $l_1$  sich auf derselben Seite befindet, wie die Krystallfläche, von der es zur Bestimmung des Winkels  $\beta$  gespiegelt beobachtet wird; befindet es sich aber auf der entgegengesetzten Seite, so gilt das negative Zeichen.

3. In dieser Weise ist die Richtung der optischen Axen an zwei verschiedenen Platten, zunächst unter Anwendung weissen Lichtes, also für eine mittlere Farbe bestimmt. Bei der Kleinheit des Durchmessers von nur etwa  $1^{\circ},5$  sowie der äusserst scharfen Abgrenzung des fast schwarzen inneren Ringes und des in seiner Mitte liegenden Theiles des schwarzen Büschels war die Einstellung auf die Mitte der Ringe sehr genau möglich.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate, welche an den mit 1. und 2. bezeichneten Platten gewonnen sind. An der ersteren sind die Messungen für beide Schlißflächen angestellt, um bei dem nicht vollständig erreichten Parallelismus derselben eine Kontrolle zu ermöglichen. In Bezug auf die Bezeichnung sey noch bemerkt, daß die angegebenen Winkel die der Normalen sind und daß die Buchstaben, durch welche die Durchschnittspunkte der Flächennormalen, oder der scheinbaren optischen Axen mit der Constructionskugel bezeichnet sind, einen übergesetzten Strich erhalten haben, die ersteren sobald sie mit der Krystallaxe  $+A$  auf derselben Seite der dazu senkrechten Axenebene  $BC$  liegen, die letzteren sobald sie bei der Beobachtung zu der, der Fläche  $f$  parallelen, mit  $F$  bezeichneten Schlißfläche ausgetreten sind.

Krystall 1.				Krystall 2.			
Fläche $f$ .		Fläche $F$ .		Fläche $f$ .			
$O_1 O_2$	$93^{\circ} 28',71$	$\overline{O}_1 \overline{O}_2$	$93^{\circ} 7',24$	$O_1 O_2^{\overline{}}$	$93^{\circ} 30',32$		
$O_1 f$	$61 . 58,47$	$\overline{O}_1 F$	$60 . 53,22$	$O_1 f$	$55 . 16,12$		
$O_2 f$	$49 . 46,86$	$\overline{O}_2 F$	$54 . 51,56$	$O_2 f$	$41 . 45,53$		
$O_2 \overline{m}$	$81 . 11,36$	$\overline{O}_1 \overline{m}$	$122 . 55,08$	$O_2 p$	$31 . 45,86$		
$O_2 t$	$63 . 32,56$	$\overline{O}_2 \overline{m}$	$96 . 3,18$	$O_2 t$	$70 . 46,64$		
$f t$	$97 . 4,52$	$\overline{O}_2 t$	$118 . 17,49$	$f t$	$88 . 4,95$		
$f \overline{m}$	$32 . 0,85$	$F t$	$80 . 40,92$	$f p$	$72 . 13,72$		
		$F \overline{m}$	$150 . 16,66.$				

Die Winkel  $pt$  und  $t\overline{m}$ , deren Kenntniß für die weiteren Rechnungen nöthig war, sind ersterer aus bekannten

Messungen entnommen, letzterer besonders an einem guten Krystalle gemessen. Die in der Folge benutzten Werthe sind:

$$\begin{aligned} pt & 52^\circ 20',00 \\ \overline{tm} & 122.44,72. \end{aligned}$$

Die Neigung der nicht vollkommen parallel erhaltenen Flächen  $f$  und  $F$  zu kennen, war nicht erforderlich, um aber beurtheilen zu können, in welchem Grade der Parallelismus erreicht war, ist der Winkel  $fF$  bestimmt, allerdings ohne Rücksicht auf die Lage der Flächenkante, und er hat sich ergeben

$$\begin{aligned} & \text{für Krystall 1 zu } 177^\circ 24',88 \\ & \text{„ „ 2 „ } 179.40,67. \end{aligned}$$

Ferner ist die Dicke der Platten für ihre Mitten gemessen und gefunden:

$$\begin{aligned} 1. & 2^{\text{mm}},43 \\ 2. & 3.12. \end{aligned}$$

Aus den obigen Beobachtungen folgt nun die Lage der wahren optischen Axen  $o_1$  und  $o_2$  und ihrer Ebene, wenn der mittlere Brechungsexponent bekannt ist. Als solcher wurde, wie schon erwähnt, das Mittel aus den Brewster'schen Zahlen für den größten und kleinsten Brechungsexponenten eingeführt. Die beiden letzteren sind 1,552 und 1,531, das Mittel also 1,542. Wird der Schnittpunkt der Ebene der optischen Axen mit der Ebene  $pt$  auf der Constructionskugel mit  $Q$  bezeichnet, so ergibt sich:

	Krystall 1.		Krystall 2.
	Fläche $f$ .	Fläche $F$ .	Fläche $f$ .
$o_1 o_2$	$56^\circ 0',00$	$56^\circ 5',26$	$56^\circ 2',00$
$o_1 t$	$88.13,00$	$88.4,00$	$88.18,50$
$o_2 t$	$76.29,50$	$76.40,00$	$76.51,00$
$t Q$	$75.38,40$	$75.55,00$	$75.48,50$
$t Q o_2$	$84.53,25$	$84.52,50$	$85.35,00$



## Mittel für Krystall 1.

$o_1 o_2$	$56^\circ 2',63$
$o_1 t$	$88 . 8,50$
$o_2 t$	$76 . 34,75$
$t Q$	$75 . 46,70$
$t Q o_1$	$84 . 52,88$

Als Mittel aus den Beobachtungen an 2 und dem Mittel bei 1 ergibt sich schliesslich:

$o_1 o_2$	$56^\circ 2',32$
$o_1 t$	$88 . 13,50$
$o_2 t$	$76 . 42,88$
$t Q$	$75 . 47,60$
$t Q o_2$	$85 . 13,94.$

Aus diesen letzteren Zahlen folgt dann weiter:

$$o_2 Q = 45^\circ 20', 25$$

und für die Lage der hiernach richtig geschliffenen Fläche  $f$  oder der ersten Mittellinie:

$f p$	$72^\circ 52',33$
$f t$	$81 . 31,10$
$f \bar{m}$	$43 . 41,00$

Für einen Krystall mit richtig geschliffener Fläche  $f$  stellt Fig. 4 Taf. I in den ausgezogenen Linien die gegenseitige Lage der Axen und der Flächennormalen auf der Constructions-kugel dar.

Die gewonnenen Zahlen können mit grösster Annäherung für Licht von der Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie  $E$  als richtig angesehen werden, da aus den weiteren Beobachtungen hervorgeht, daß die einzige hier nicht direct beobachtete Grösse, der mittlere Brechungsexponent 1,542 bis auf eine Einheit in der dritten Decimale mit dem aus den Versuchen für die Linie  $E$  abgeleiteten übereinstimmt.

Die Angaben Beer's<sup>1)</sup> über Winkel und Lage der optischen Axen, wie ihrer Ebene können danach nur auf

1) A. a. O.

ganz oberflächlicher Schätzung beruhen. Denn während angegeben wird, daß der Winkel der optischen Axen  $cc.$   $45^\circ$  sey, die mit  $o_1$  bezeichnete Axe nahezu parallel der Kante zwischen  $p$  und  $t$  laufe, also fast rechtwinklig gegen die Ebene  $pt$  gerichtet sey und daß die Ebene beider Axen nahezu durch den Pol von  $p$  gehe, ergeben sich hier für die entsprechenden Winkel die Werthe:

$o_1 o_2$	$56^\circ$	$2',32$	statt $cc.$	$45^\circ$
$o_1 Q$	$101.$	$23,50$	„ „	$90$
$p Q$	$23.$	$27,60$	„ „	$0$
$t Q o_2$	$85.$	$13,94$	„ „	$90$

also Differenzen von 5 bis 23 Graden.

4. Zu der hiernach auszuführenden Bestimmung der drei Hauptbrechungsexponenten können zwei Wege eingeschlagen werden. Entweder werden alle drei an Prismen, deren brechende Kanten den drei Elasticitätsaxen parallel sind, aus der gemessenen Ablenkung eines Lichtstrahles direct ermittelt, oder es wird in dieser Weise nur der mittlere Brechungsexponent bestimmt und die Werthe der übrigen unter Benutzung seines Werthes aus Messungen einzelner Ringdurchmesser abgeleitet, wie dies z. B. Mütt-  
rich bei seiner Untersuchung der optischen Eigenschaften des weinsteinsauren Kali-Natrons <sup>1)</sup> gethan hat. Da aber zur Ermittlung des mittleren Brechungsexponenten ein Prisma jedenfalls hergestellt werden muß und dieses, wenn es richtig geschliffen ist, schon zwei Brechungsexponenten liefert, im Nothfalle also zwei Prismen zur Bestimmung aller drei Größen genügen würden, und da außerdem die Ableitung der Resultate aus solchen Beobachtungen eine einfachere ist, so wurde diese Beobachtungsart gewählt. Es war die Absicht, womöglich drei Prismen zu erhalten, von denen jedes seine brechende Kante einer anderen Elasticitätsaxe parallel hätte und in denen der Lichtstrahl für das Minimum der Ablenkung sich so bewegte, daß jeder Brechungsexponent doppelt bestimmt werden könnte. Die Uebereinstimmung je zweier solcher Werthe und des

1) Diese Ann. Bd. 121.

mittleren Brechungsexponenten mit dem vorher benutzten Werthe würde dann ein genügender Beweis für die Zuverlässigkeit der obigen Resultate seyn.

Um diese Prismen schleifen zu können, mußte aus den gefundenen Werthen und dem brechenden Winkel, der ihnen gegeben werden sollte, die Lage ihrer Flächen gegen die natürlichen Krystallflächen berechnet werden. Es wurde der brechende Winkel von  $45^\circ$  gewählt, um mit dem am leichtesten herzustellenden gelben Natronlichte beobachten zu können. Größer durfte der Winkel nicht seyn, da die Dicke der durchstrahlten Schicht sonst leicht zu groß wird und dies gelbe Licht nicht mehr durch den Krystall dringt, selbst wenn zu seiner Erzeugung, wie bei diesen Versuchen, eine Wasserstoffflamme benutzt wird.

Bei unveränderter Richtung der, einer Elasticitätsaxe parallelen brechenden Kante können zwei Prismen hergestellt werden, welche die Bedingung erfüllen, daß der Strahl für das Minimum der Ablenkung einer der beiden anderen Elasticitätsaxen parallel läuft. Im Ganzen würden also sechs hier brauchbare Prismen angefertigt werden können, die zusammen für jeden Brechungsexponenten vier besondere Bestimmungen lieferten. Da aber nur drei dieser Prismen hergestellt werden sollten und es von vornherein nicht zu entscheiden war, welche von den sechs die für das Anschleifen vortheilhafteste Lage ihrer Flächen zu den natürlichen Krystallflächen  $p$ ,  $t$  und  $\overline{m}$  haben würden, wurden sie sämmtlich berechnet, um zwischen ihnen wählen zu können. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Rechnung, die Winkel zwischen den Normalen der mit I und II bezeichneten Prismenflächen und denen der Flächen  $p$ ,  $t$ ,  $\overline{m}$ . Am Ende jeder Columne ist außerdem angegeben, welche beiden der drei Brechungsexponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sich mit dem betreffenden Prisma bestimmen lassen.

1.		2.		3.	
Brechende Kante parallel der mittleren Elasticitätsaxe.		Brechende Kante parallel der ersten Mittellinie.		Brechende Kante parallel der zweiten Mittellinie.	
Weg des Lichtstrahles für das Minimum der Ablenkung parallel der		Weg des Lichtstrahles für das Minimum der Ablenkung parallel der		Weg des Lichtstrahles für das Minimum der Ablenkung parallel der	
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
1. Mittel- linie.	2. Mittel- linie.	2. Mittel- linie.	mittleren El.-Axe.	mittleren El.-Axe.	1. Mittel- linie.
$I\bar{m}$ 57° 50',50	52° 48',50	56° 19',50	114° 18',67	105° 42',80	153° 28',50
$I_p$ 52.48,00	133.39,00	162.45,00	88. 1,50	62.20,50	96.53,20
$I_t$ 77.26,50	98. 0,80	124.26,50	35.46,00	18.22,00	76.30,50
$II\bar{m}$ 143.29,00	92.55,67	95.47,80	46.54,00	34.30,00	63.49,33
$II_p$ 86.32,10	23.43,00	49.23,50	134.24,00	104.43,80	64.54,33
$II_t$ 93. 9,80	75.22,80	100. 0,50	166.49,00	146.43,00	59.36,00
$\beta, \gamma$	$\alpha, \beta$	$\alpha, \beta$	$\alpha, \gamma$	$\alpha, \gamma$	$\beta, \gamma$

Am leichtesten und sichersten herstellbar erwiesen sich hiernach die Prismen 1<sup>a</sup>, 1<sup>b</sup> und 3<sup>a</sup> und ihre Anfertigung wurde mit großer Sorgfalt unternommen. Daß es trotzdem nicht gelang, Winkeldifferenzen, in einem Falle bis 4°, zu vermeiden, darf bei der bekannten Schwierigkeit, Krystalle aus freier Hand zu schleifen, nicht wundern. Nun würde eine größere Uebereinstimmung zwar immer sehr erwünscht seyn, sie ist aber in diesem Falle durchaus nicht erforderlich. Denn berechnet man z. B. unter Zugrundelegung der später ermittelten Werthe des größten und kleinsten Brechungs-exponenten und der Gleichung der Elasticitäts-Oberfläche, die sich in diesem Falle von einer Kugel nur sehr wenig unterscheidet, für den durch die größte und kleinste Elasticitäts-Axe gehenden Hauptschnitt den Werth des Brechungs-exponenten, welcher einem, mit der größten Axe einen Winkel von 4° einschließenden Leitstrahle entspricht, so findet man eine Zahl, die sich von dem kleinsten Brechungs-exponenten erst in der vierten Decimale um etwa 1½ Einseiten unterscheidet. Nach den Beobachtungen zeigt sich aber, in Folge der im Uebrigen vorhandenen Fehlerquellen, namentlich wohl der nie vollkommen gleichen physikalischen Beschaffenheit der verschiedenen Krystalle, schon die dritte

Decimale veränderlich. Außerdem tritt die größte beobachtete Winkeldifferenz nur einmal auf und fällt dabei nicht ganz in so ungünstigem Sinne, wie es eben des Beispiels wegen angenommen ist.

Um ein Urtheil über den Grad der erreichten Uebereinstimmung zu ermöglichen, sind in der folgenden Tabelle die gemessenen Winkel mit den berechneten zusammengestellt:

Prisma 1<sup>a</sup>.

	Berechnet	Beobachtet	Differenz
$I\bar{m}$	57° 50',50	56° 14',35	— 1° 36',15
$I p$	52 . 48,00	54 . 44,14	+ 1 . 56,14
$I t$	77 . 26,50	76 . 1,45	— 1 . 25,05
$II m$	—	—	
$II p$	86 . 32,10	82 . 13,05	— 4 . 19,05
$II t$	—	—	
$I II$	45 . 0,00	44 . 50,48	— 0 . 9,52.

Prisma 1<sup>b</sup>.

	Berechnet	Beobachtet	Differenz
$I\bar{m}$	52° 48',50	52° 37',43	— 0° 11',07
$I p$	—	—	
$I t$	98 . 0,80	96 . 54,27	— 1 . 6,07
$II\bar{m}$	92 . 55,67	91 . 30,00	— 1 . 25,67
$II p$	—	—	
$II t$	75 . 22,80	73 . 43,72	— 1 . 39,08
$I II$	45 . 0,00	49 . 3,87	+ 4 . 3,87.

Prisma 3<sup>a</sup>.

	Berechnet	Beobachtet	Differenz
$I\bar{m}$	105° 42',80	108° 37',98	+ 2° 55',18
$I p$	61 . 20,50	60 . 57,83	— 0 . 22,67
$I t$	—	—	
$II\bar{m}$	34 . 30,00	34 . 11,83	— 0 . 18,17
$II p$	104 . 43,80	103 . 6,11	— 1 . 37,69
$II\bar{t}$	33 . 17,00	34 . 31,46	+ 1 . 14,46
$I II$	45 . 0,00	42 . 27,09	— 2 . 32,91.



Für die Beobachtung wird das mit seiner brechenden Kante senkrecht zum horizontalen Theilkreise gerichtete Prisma auf das Minimum der Ablenkung des durch das Spaltrohr des Spectrometers eintretenden Strahles eingestellt. Bei Anwendung weißen Lichtes beobachtet man zwei nebeneinander liegende farbige Spectra, bei Benutzung homogenen Natronlichtes zwei gelbe Linien von verschiedener Brechbarkeit. Jede Farbe sendet also zwei Strahlen verschiedener Geschwindigkeit durch den Krystall. Beide führen ihre Schwingungen parallel der den brechenden Winkel des Prismas halbirenden, durch die brechende Kante gehenden Mittelebene aus und zwar sind die Schwingungen des einen parallel der brechenden Kante, die des anderen senkrecht dazu. Die Geschwindigkeit des ersteren wird durch die in der Mittelebene senkrecht zur brechenden Kante gelegene Elasticitätsaxe, die des zweiten durch die in derselben Ebene parallel der Kante gelegene Axe bestimmt. Fällt also, wie es beim Kupfervitriol der Fall ist, die größte Elasticitätsaxe mit der ersten, die kleinste mit der zweiten Mittellinie zusammen, so muß im Prisma 1<sup>a</sup> der größte Brechungsexponent für den Strahl gefunden werden, dessen Schwingungen parallel der brechenden Kante, also der mittleren Elasticitätsaxe gerichtet sind. Um also zu entscheiden, welcher Elasticitätsaxe ein beobachteter Brechungsexponent angehört, muß die Schwingungsrichtung des zugehörigen Strahles bestimmt werden. Da beide gebrochenen Strahlen senkrecht zu einander polarisirt sind, hat man vor das Okular des Fernrohres nur einen Turmalin oder ein Nicol'sches Prisma zu halten, deren Schwingungsebene der brechenden Kante parallel gerichtet wird. Von beiden verschieden gebrochenen Spectren bleibt dann nur dasjenige sichtbar, dessen Schwingungen der brechenden Kante parallel sind.

5. Im Folgenden sind die an den drei Prismen für die Natronlinie erhaltenen Resultate mitgetheilt. Der angegebene Winkel ist das Minimum der Ablenkung, wie es sich als Mittel aus mehreren Beobachtungen ergeben

hat. Die den Elasticitätsaxen  $a > b > c$  entsprechenden Hauptbrechungsexponenten  $\alpha < \beta < \gamma$  sind daraus mit Hülfe der oben angeführten brechenden Winkel berechnet.

### Prisma 1<sup>a</sup>.

Schwingung senkrecht zur brech. Kante. Schwingung parallel der br. Kante.

$$\begin{array}{ll} 27^{\circ} 7',73 & 27^{\circ} 29',01 \\ \beta_{(n)} = 1,54054 & \gamma_{(n)} = 1,54711 \end{array}$$

### Prisma 1<sup>b</sup>.

$$\begin{array}{ll} 30^{\circ} 19',37 & 28^{\circ} 55',16 \\ \beta_{(n)} = 1,53825 & \alpha_{(n)} = 1,51541 \end{array}$$

### Prisma 3<sup>a</sup>.

$$\begin{array}{ll} 25^{\circ} 36',23 & 24^{\circ} 7',16 \\ \gamma_{(n)} = 1,54566 & \alpha_{(n)} = 1,51587 \end{array}$$

Als Mittel aus diesen Werthen ergibt sich:

$$\begin{array}{l} \alpha_{(n)} = 1,51564 \\ \beta_{(n)} = 1,53940 \\ \gamma_{(n)} = 1,54639 \end{array}$$

Das Prisma 3<sup>a</sup> zeigte bei Anwendung von Sonnenlicht, im Gegensatze zu den anderen Prismen, sehr scharf die Fraunhofer'schen Linien  $E, F, G$  und wurde daher zur Bestimmung von  $\alpha$  und  $\gamma$  für diese Linien benutzt. In der folgenden Zusammenstellung sind die Resultate nebst dem bei diesem Versuche für die durch Natronlicht hervor-gebrachte Linie  $D$  erhaltenen angegeben:

### Prisma 3<sup>a</sup>.

Schwingung rechth. zur br. Kante. Schwingung parallel der br. Kante.

$$\begin{array}{ll} 25^{\circ} 37',38 & 24^{\circ} 8',02 \\ \gamma_{(D)} = 1,54604 & \alpha_{(D)} = 1,51615 \\ 25^{\circ} 49',20 & 24^{\circ} 18',98 \\ \gamma_{(E)} = 1,54996 & \alpha_{(E)} = 1,51983 \\ 25^{\circ} 59',87 & 24^{\circ} 28',66 \\ \gamma_{(F)} = 1,55351 & \alpha_{(F)} = 1,52307 \\ 26^{\circ} 18',77 & 24^{\circ} 46',57 \\ \gamma_{(G)} = 1,55978 & \alpha_{(G)} = 1,52872. \end{array}$$

Die sehr geringe Abweichung der jedesmaligen beiden Werthe für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  in der ersten Zusammenstellung spricht dafür, daß diese Gröfsen mit grofser Annäherung richtig ermittelt sind und daß den gleichen Grad von Genauigkeit die Resultate über die Lage der optischen Axen beanspruchen dürfen. Aus dem Betrage, um welchen nach der letzten Tabelle  $\alpha$  und  $\gamma$  von einer Farbe zur anderen wachsen, geht ferner hervor, daß der zuerst für weifses Licht benutzte und mit dem beobachteten Mittelwerthe  $n_{(D)} = 1,53940$  nahe übereinstimmende Werth  $\beta = 1,542$  einer etwas weniger als die Linie *E* brechbaren Farbe zukommt, also sehr wohl als der mittlere Brechungsexponent der mittleren Farbe des Farbenspectrums angesehen werden kann und daß deshalb die damit berechnete Lage der optischen Axen als richtig innerhalb sehr nahe liegender Grenzen für die Linie *E* gelten darf.

Aus der für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  erhaltenen Zahlen ergibt sich, daß die gröfste Elasticitätsaxe mit der ersten Mittellinie zusammenfällt, daß der Krystall also optisch negativ ist, wie Beer<sup>1)</sup> dies Verhalten richtig angegeben hat.

Sie zeigen aber gleichzeitig, daß Brewster noch vor dem Jahre 1813 genauer beobachtet hat, als man mit Rücksicht auf die Unvollkommenheit der experimentellen Hilfsmittel jener Zeit erwarten durfte. Denn nimmt man an, was bei dem Mangel genauerer Angaben wahrscheinlich ist, daß er mit weifsem Lichte beobachtet hat und daß seine Zahlen sich auf die Mitte des von ihm gesehenen Spectrums beziehen, so findet man beim Vergleiche derselben mit den für die Fraunhofer'sche Linie *E* gefundenen Werthen

		Brewster
$\alpha_{(E)}$	1,51983	1,531
$\gamma_{(E)}$	1,54996	1,552

wenigstens für  $\gamma$  eine recht genaue Uebereinstimmung, während  $\alpha$  allerdings bedeutend abweicht. Diese theilweise Uebereinstimmung erklärt sich aber vielleicht durch

1) Diese Ann Bd. 82, S. 63.

die Annahme, daß Brewster sein Prisma aus einer sehr dicken Platte angefertigt hat, deren Flächen sorgfältig parallel unter einander und rechtwinklig zur ersten Mittellinie geschliffen waren. Wurde dafür gesorgt, daß beim Anschleifen der Prismenflächen die dabei verkleinerte Plattenfläche nicht ganz verloren ging und die Ringsysteme unverändert sichtbar blieben, so mußte es bei einiger Aufmerksamkeit möglich sein, wenigstens die Prismenkante ziemlich genau parallel der Verbindungslinie der Ringmittelpunkte, also der zweiten Mittellinie zu erhalten. Ein Prisma, bei dem dieser Parallelismus erreicht ist, muß  $\gamma$  richtig liefern, wenn auch die Flächen nicht gleiche Neigung gegen die Plattenflächen haben, da die Geschwindigkeit des zugehörigen Strahles durch die der brechenden Kante parallele Elasticitätsaxe bestimmt wird, für alle solche Prismen also eine constante ist. Der Werth von  $\alpha$  weicht von seinem wahren Werthe aber um so beträchtlicher ab, je verschiedener beide Prismenflächen gegen die Plattenflächen geneigt sind. Bei dem Brewster'schen Prisma wird also vermuthlich die brechende Kante sehr nahe parallel der zweiten Mittellinie gewesen seyn, dagegen werden die Prismenflächen eine sehr ungleiche Neigung gegen die Plattenflächen, der Weg des Lichtstrahles für das Minimum der Ablenkung also eine von der mittleren Elasticitätsaxe sehr verschiedene Richtung gehabt haben.

6. In den meisten Fällen, in welchen die optischen Constanten des Kupfervitriols eine Rolle spielen, werden die gewonnenen Resultate als hinreichend genau angesehen werden können. Es gilt das auch besonders für die Lage der optischen Axen, wenn auch die Angaben sich hier auf den nicht scharf bestimmten Begriff einer Farbe mittlerer Brechbarkeit beziehen, denn die Resultate berechtigen zu der Annahme, daß diese Farbe im Spectrum in nächster Nähe der Fraunhofer'schen Linie *E* liegen würde. Für specielle Fragen könnte es indeß auch erwünscht seyn, die Lage der optischen Axen für eine noch bestimmter bezeichnete Farbe zu kennen. Um dies zu

ermöglichen und gleichzeitig um ein Urtheil darüber zu gewinnen, ob, wie stark und in welchem Sinne die optischen Axen ihre Lage mit der Farbe ändern, sind an dem Krystalle 1. die zur Feststellung der Richtung der optischen Axen ausgeführten Messungen bei Anwendung von Natronlicht wiederholt. Für die dem Beobachter zugekehrte Fläche  $f$  wurden hierbei folgende Winkel erhalten:

Krystall 1. Schlifffläche  $f$ .

Natronlicht	
$O_1 O_2$	$92^\circ 49',61$
$O_1 f$	$61.45,51$
$O_2 f$	$49.35,64$
$O_1 \overline{m}$	$81.2,23$
$O_2 t$	$64.15,34.$

Die hieraus abgeleiteten Winkel sind in der folgenden Tabelle mit den für weißes Licht gefundenen zusammengestellt:

	Weißes Licht	Natronlicht
$o_1 o_2$	$56^\circ 2',32$	$55^\circ 45',29$
$o_1 t$	$88.13,50$	$87.47,25$
$o_2 t$	$76.42,88$	$76.53,15$
$t Q$	$75.47,60$	$76.21,00$
$t Q o_2$	$85.13,94$	$84.55,67$
$o_2 Q$	$45.20,25$	$45.25,00.$

Hiernach findet eine nicht gerade große aber doch angebare Dispersion statt. In Fig. 4 Taf. I ist die Lage der optischen Axen und ihrer Ebene für gelbes Licht durch den punktierten Bogen dargestellt, während die ausgezogenen Linien sich auf die Beobachtungen mit weißem Lichte ( $E$ ) beziehen. Die Zeichnung gewährt dadurch eine ungefähre Anschauung von der Art der Dispersion.

Da für Natronlicht  $o_1 o_2$  um  $17'$  kleiner wird,  $t Q$  und  $o_2 Q$  aber um  $33'$  und bezüglich  $5'$  wachsen, so scheint  $o_2$  seine Lage so ziemlich beizubehalten und fast die ganze Größe der Bewegung auf  $o_1$  zu fallen. Die Ebene der optischen Axen dreht sich also gewissermaßen um  $o_2$  und



in der neuen Ebene findet die Bewegung von  $o_1$  und der Mittellinie  $f$  nach  $o_2$  zu statt.

7. Es ist ferner noch zu ermitteln versucht, ob in ähnlicher Weise, wie es bei anderen Krystallen beobachtet ist, die Lage der optischen Axen auch beim Kupfervitriol sich mit der Temperatur ändert. Es wurde dazu eine nach Art der Platten 1. und 2. geschliffene, sehr klare Platte 3. von 2<sup>mm</sup>,54 Dicke benutzt, bei welcher die Fläche  $f$  fast genau rechtwinklig zur Ebene der optischen Axen lag, die aber wegen Verletzung der natürlichen Flächen zu den ersten Versuchen nicht hatte gebraucht werden können. Da hier beide optischen Axen mit dem Lothe von  $f$  sehr nahe in einer Ebene lagen und der Versuch auf die Messung ihres scheinbaren Winkels beschränkt werden konnte, war sie für diesen Zweck geeignet.

Die Platte war auf dem Krystallträger mit einer kleinen Klammer aus dünnem Messingblech an langem Stiel aus Stahldraht befestigt und ragte während der Versuche, sowohl bei gewöhnlicher als erhöhter Temperatur, durch eine kleine Oeffnung in das Innere desselben mit Spiegelglaswänden versehenen Luftbades, das bei der Bestimmung der thermischen Axen des Kupfervitriols benutzt ist<sup>1)</sup>. Dasselbe befand sich über dem horizontalen Theilkreise und wurde erwärmt durch einen langen Streifen Messingblech, der mit dem Metallboden in Verbindung stand und an seinem freien Ende durch eine Spirituslampe erhitzt war. In unmittelbarer Nähe des Krystalls befand sich die sehr kleine Kugel eines Thermometers. Bei der leichteren Verwitterung des Salzes an künstlichen Flächen konnte die Temperatur nur bis 46° gesteigert werden, und es stand, da die Jahreszeit eine Erniedrigung der Anfangstemperatur unter 19° C. nicht gestattete, eine Temperatur-Differenz von nur etwa 27° zur Verfügung. Dieselbe schien indess genügend zur Entscheidung der Frage, ob die optischen Axen überhaupt ihre Lage mit der Temperatur ändern und im Falle sich dies ergeben sollte, auch viel-

1) Diesé Ann. Bd. 135 S. 15.

leicht ausreichend zur ungefähren Beurtheilung des Betrages der Aenderung, da bei anderen Krystallen, an denen ein solcher Einfluß der Temperatur hat nachgewiesen werden können, dies schon bei kleinen Temperaturdifferenzen möglich gewesen ist.

Die Versuche wurden bei Natronlicht angestellt. In der folgenden Zusammenstellung sind die angegebenen Winkel das Mittel aus jedesmal drei Messungen:

### Krystall 3. Fläche $f$ .

#### 1. Temperatur der Umgebung.

$$\begin{array}{r} O_1 f = 37^\circ 0',32 \\ O_2 f = 56 \cdot 44,60 \\ \hline O_1 f + O_2 f = 93 \cdot 44',92. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Stellung d. Nonius für die scheinbare opt. Axe } O_1 \quad 109^\circ 36',29 \\ \text{ " " " " " " " " } O_2 \quad 16 \cdot 11',29 \\ \hline O_1 O_2 \quad 93 \cdot 25,00. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Anfangstemperatur} \quad 18^\circ,2 \text{ C.} \\ \text{Endtemperatur} \quad 20,0 \text{ C.} \\ \hline \text{Mittlere Temperatur} \quad 19^\circ,1 \text{ C.} \end{array}$$

#### 2. Erhöhte Temperatur.

$$\begin{array}{r} \text{Stellung d. Nonius für die scheinbare opt. Axe } O_1 \quad 109^\circ 40',17 \\ \text{ " " " " " " " " } O_2 \quad 16 \cdot 27',28 \\ \hline O_1 O_2 \quad 93 \cdot 12,89. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Anfangstemperatur} \quad 47^\circ,00 \text{ C.} \\ \text{Endtemperatur} \quad 46,35 \text{ C.} \\ \hline \text{Mittlere Temperatur} \quad 46^\circ,67 \text{ C.} \end{array}$$

Aus vorstehenden Zahlen folgt zunächst, daß  $O_1 f + O_2 f$  um nur 20' größer als  $O_1 O_2$  ist, daß also die Ebene der optischen Axen fast genau senkrecht zu der Fläche  $f$  steht. Sodann geht daraus hervor, daß die Temperaturzunahme von  $27\frac{1}{2}^\circ \text{ C.}$  eine Verkleinerung des scheinbaren Winkels der optischen Axen um etwa 12' bewirkt, und die Stellungen des Nonius bei den verschiedenen Beobachtungen deuten darauf hin, daß die stattgefundenene

Bewegung der optischen Axen zum größten Theile auf die Axe  $o_1$  fällt. Es würde demnach bei eintretender Temperaturänderung auch eine Bewegung der Mittellinie stattfinden. Diese Deutung der Versuche erscheint zulässig, so klein auch die beobachteten Winkeländerungen sind, da die Einstellung auf die optischen Axen mit großer Schärfe möglich ist und da, mit Rücksicht auf das zuletzt erwähnte Resultat, mit besonderer Vorsicht für eine unveränderte Stellung des ganzen Apparates während der Versuche gesorgt war.

8. Es bliebe nun noch die Frage zu entscheiden, welche die ursprüngliche Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung gegeben hat, ob die ermittelte Lage der optischen Axen in irgend einer einfachen gesetzmäßigen Beziehung zu den rechtwinkligen krystallographischen Axen  $A$ ,  $B$  und  $C$  steht. Die mitgetheilten Messungen lassen aber leicht übersehen, daß dies durchaus nicht der Fall ist. Denn die Ebene der optischen Axen schneidet die Ebenen der krystallographischen Axen unter Winkeln, die von  $0^\circ$  und  $90^\circ$  verschieden sind. Die Ebene  $AB$  wird zwischen den Axen  $+A$  und  $+B$  in  $15^\circ 15'$  Abstand von  $B$  und die Ebene  $AC$  zwischen  $-A$  und  $+C$  geschnitten. Mit der ersteren bildet die Ebene der optischen Axen einen Winkel von  $75^\circ 50',60$ , mit letzterer von  $119^\circ 44',0$  und gegen die Ebene  $BC$  hat sie eine Neigung von  $20^\circ 40',0$ . Auch keine der einzelnen optischen Axen zeigt eine Beziehung zu den Krystallaxen oder deren Ebenen. Selbst die Axe  $o_2$ , welche dem Durchschnitte der Ebene  $BC$  mit der Ebene der optischen Axen nahe liegt, steht von diesem doch noch um  $4^\circ 38'$  und auf dem Bogen  $to_2$  von  $BC$  um  $1^\circ 40'$  ab. Mit Rücksicht auf die Gesamtergebnisse der Messungen können diese Winkel unmöglich in dem Sinne gedeutet werden, daß  $o_2$  in der Axenebene  $BC$  liege. Außerdem würde ein derartiges Zusammenfallen allein immer nur von untergeordneter Bedeutung seyn.

Proskau, im October 1872.

### III. *Untersuchungen über die Volumconstitution der festen Körper*<sup>1)</sup>; von H. Schröder.

#### V. Theoretische Einleitung.

198. **E**s scheint mir angemessen, zunächst einen Blick auf den Ideengang zu werfen, welcher mich bei meinen Untersuchungen auf diesem Felde geleitet hat. Bekanntlich, wenn sich Substanzen chemisch verbinden oder auch nur gleichförmig mischen, ist das *Gewicht* der Verbindung oder Mischung immer genau gleich der *Summe* der Gewichte, welche den Bestandtheilen im ungemischten oder unverbundenen Zustande zukommen, und es läßt sich in jedem mechanischen Bruchtheile der Verbindung oder Mischung das gleiche Gewichtsverhältniß der in ihr enthaltenen Bestandtheile nachweisen, wie in der ganzen Verbindung oder Mischung. Man kann dieses Gesetz das *Summationsgesetz* der Gewichte nennen. In der That entnimmt man aus demselben, in Verbindung mit dem Gesetze von der Proportionalität der Wirkungsfähigkeiten der Trägheit mit den an einerlei Ort gemessenen Gewichten der Körper, den Begriff von der *Constanz* der *Materie* oder der *Masse*, welcher für die ganze neuere Chemie gewissermaßen das Fundament bildet.

199. Das gleiche *Summationsgesetz* gilt unter gewissen Einschränkungen auch für die *Volume* gemischter oder chemisch verbundener Körper. Es gilt für jede bloß *mechanische* Mischung oder Durchdringung von Körpern, und es gilt ebenso in voller Strenge für alle durch *Diffusion* *gleichförmig* gemischten *Gase*. Man kann deshalb bei

1) Da ich mich häufig auf die im Band 106 und 107 dieser Annalen von mir mitgetheilten Untersuchungen berufen muß, so gebe ich die nachfolgenden Untersuchungen mit an jene anschließenden fortlaufenden Nummern. No. 1—105 findet sich im Band 106 S. 226 u. d. f. No. 106—197 im Band 107 S. 114 u. d. f. Jahrgang 1859.

einem Gasgemische, z. B. reinem Knallgase, auch von dem *Volum* eines *jeden Bestandtheiles* in der Mischung reden im Gegensatz zu dem Volum der *ganzen* Mischung. Sind zwei Volume Wasserstoff mit einem Volum Sauerstoff zu drei Volumen Knallgas gemischt, so kann man sagen, daß der Wasserstoff in der Mischung mit dem Volum zwei, der Sauerstoff mit dem Volum eins enthalten sey, obwohl sich in Wirklichkeit alle beide gleichförmig in das Volum drei ausgedehnt finden. Der Ausdruck: der Wasserstoff ist mit dem doppelten Volum in der Mischung enthalten, als der Sauerstoff, paßt vollkommen, in Anbetracht, daß beide in jedem Bruchtheile der Mischung im Verhältniß von 2 : 1 nachgewiesen werden können. Ich will dies das *Summationsgesetz* für die Volume mechanischer Mischungen nennen.

200. Auch bei *chemischen Verbindungen* hängt das Volum der *Verbindung* nach unveränderlichen Gesetzen von den Volumen der *Bestandtheile* ab; indessen scheint auf den ersten Blick diese Abhängigkeit für Gase, Flüssigkeiten und feste Körper eine sehr verschiedene zu seyn. Man wird es jedoch von vorn herein als wünschenswerth anerkennen, die der Volumconstitution der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen zu Grunde liegenden Gesetze, wie ich es hier versuche, auf ein gemeinsames *Grundprincip* zurückführen zu können. Es gelingt dieß, wie ich zeigen werde, in der That, wenn die dem *Summationsgesetz* für die Gewichte und für die Volume mechanischer Mischungen zu Grunde liegende Anschauung auch auf die Volume *chemischer Verbindungen* übertragen wird.

Für Gase (so lange sie nicht so weit verdichtet sind, daß sie sich nicht mehr als vollkommene Gase betrachten lassen) hat sich ein sehr einfaches Gesetz für die Volume herausgestellt. Die Volume der *Atome* der Elemente in Gasform sind einander gleich, und die Volume der einfachen und zusammengesetzten *Molecüle* der Körper in Gasform sind ebenfalls einander gleich, und zwar doppelt so groß, als die Volume der Atome, — insofern diese



Volume alle bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen werden.

Es folgt daraus, daß die Volume gasförmiger Verbindungen nicht das reine Summationsgesetz befolgen; daß bei Verbindungen und Scheidungen von Gasen *Condensationen* im positiven oder negativen Sinne vorkommen müssen, weil das Volum der Verbindung nicht immer gleich ist der Summe der Volume der Bestandtheile vor der Verbindung. Als diese reine Summe erscheint es allerdings, z. B. wenn sich Wasserstoff und Chlor zu salzsaurem Gase vereinigen; dagegen findet eine Condensation statt, wenn sich z. B. Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserdampf verbinden; zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff, als Knallgas zu drei Volumen gemischt, condensiren sich in Folge der chemischen Vereinigung zu zwei Volumen Wassergas.

201. Diese Condensation läßt sich nun, sowohl bei Gasen, als Flüssigkeiten, als festen Körpern, in zweierlei Weise auffassen. Man kann sich vorstellen, daß die Mischung der Componenten sich als solche condensirt, daß also in dem erwähnten Beispiele drei Volume zu zweien sich verdichtet haben; und dies ist die bis jetzt herrschende Anschauungsweise; oder aber: man kann das *Summationsgesetz* aufrecht erhalten, und das *Volum der Verbindung* als *reine Summe der Volume* auffassen, mit *welchen die Bestandtheile in Verbindung treten*, wenn man nur annimmt, daß einzelne von den Bestandtheilen, *bevor* sie in die Verbindung eingehen, erst einen anderen Zustand annehmen, und eine Volumänderung erleiden. Es wird dann mit anderen Worten der Vorgang einer chemischen Verbindung zu betrachten seyn als eine, mit vorheriger Zustandsänderung nebst Condensation oder Expansion einzelner Componenten verknüpfte, Mischung oder gleichförmige Durchdringung der Bestandtheile. Auf *welche Weise* die einzelnen *Condensationscoefficienten* für jeden Bestandtheil hiebei anzunehmen seyen, bleibt bei dieser Auffassung zunächst innerhalb gewisser Gränzen *willkühr-*

lich, weil durch den Werth einer Summe die Werthe der Glieder noch keineswegs bestimmt sind. Wofern diese Auffassung also überhaupt nützlich und haltbar erscheinen soll, muß sie sich in einer solchen Art ausführbar zeigen, daß auf Grund derselben die Volumconstitution der Verbindungen durch Annahme *einfacher und regelmässig wiederkehrender Condensationsfactoren* erklärbar wird.

202. Die Volumconstitution der *Gase* läßt sich nun auf Grund dieser Anschauungsweise mit den beiden Condensationsfactoren 1 und 2 *vollständig* erklären, d. h. dadurch, daß man annimmt, daß beide Bestandtheile mit unverändertem Volum, oder der eine mit unverändertem, der andere mit seinem *halben* Volum, oder daß beide mit ihrem *halben* Volum in eine Verbindung eingehen. Für das obige Beispiel ist man darnach gezwungen, anzunehmen, daß wenn Wasserstoff und Sauerstoff sich chemisch zu Wasserdampf verbinden, der Wasserstoff sich auf sein *halbes* Volum verdichtet, und sich so mit dem Sauerstoff nach dem Summationsgesetz mischt.

Für die *erste* Auffassungsweise, wonach die Condensation auf die Summe der Volume der Bestandtheile bezogen wird, reicht man keineswegs mit *nur zwei* Condensationscoefficienten aus. Für *gasförmige* Körper hat daher die *zweite* Auffassungsweise entschiedene Vorzüge, worauf ich schon 1840 (d. Ann. Bd. 50 S. 557 und 558 unter §. 6 meiner Abhandlung „Allgemeine Begründung der Volumentheorie“) aufmerksam gemacht habe.

Die Gesetze der Volumconstitution der Gase lassen sich nun, der entwickelten Auffassungsweise zu Folge, in die drei Sätze zusammenfassen (alle Volume bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen):

A. Das Molecularvolum einer Verbindung ist die Summe der Volume, welche ihren Componenten zukommen. (*Summationsgesetz.*)

B. Jedes Element und ebenso jede als Component auftretende Complexion von Elementen existirt für sich und in verschiedenen Verbindungen in solchen ungleichen

Zuständen, daß das Volum des Elementes oder der Complexion im Verhältniß von 1 : 2 veränderlich ist. (*Condensationsgesetz.*)

C. Die Volume der *Elementaratome* sind gleich, und auch die Volume der *Molecüle* sind gleich, und zwar sind letztere doppelt so groß als erstere. (*Gesetz der Gleichheit der Molecularvolume.*)

203. In meiner Schrift: „Die Siedhitze der chemischen Verbindungen . . . . nebst vollständigen Beweisen für die Theorie der Molecularvolume der Flüssigkeiten“ (Mannheim 1844) gelang es mir, nachzuweisen, daß auch für flüchtige *Flüssigkeiten* die gleiche Anschauungsweise vollberechtigt ist, indem ich darlegte, daß das Volum einer Verbindung wiederum betrachtet werden kann als die Summe der Volume der Bestandtheile, wofern man nur diese Volume bei entsprechenden oder „correspondirenden“ Temperaturen mißt, das heißt, soweit ich bis jetzt ermitteln konnte, bei solchen (ungleichen) Temperaturen, bei welchen die *Dämpfe* der Flüssigkeiten *gleiche Spannkkräfte* haben. Ich habe im Besonderen nachgewiesen, daß  $H_2$ ,  $C_2$  und  $O_2$  in einer großen Reihe organischer Flüssigkeiten bei correspondirenden Temperaturen völlig *gleiche* Volume einnehmen, und demnach die denkbar einfachsten Volumverhältnisse darbieten.

Es wird sich die dort von mir entwickelte theoretische Anschauung voraussichtlich um so mehr bestätigen, je weiter die Wissenschaft fortschreiten wird. Eine kurze Nachricht über diese Arbeit habe ich im 62. Bande dieser Annalen S. 341 u. d. f. gegeben.

204. Was endlich die Volumconstitution der *festen* Körper betrifft, so begegnet der Versuch einer Durchführung der gleichen Auffassung seit langer Zeit den größten Schwierigkeiten.

Die Aufstellung des ersten, oder des *Summationsgesetzes*, welches lautet: I. „Das Molecularvolum eines zusammengesetzten Körpers ist die Summe der Volume, welche seinen Bestandtheilen oder Elementen zukommen“.

[diese Ann. Bd. 50 S. 554, Jahrgang 1840 — ich habe nur das Wort „Aequivalent“, welches ich damals brauchte, und welches seitdem seine Bedeutung verändert hat, in „Molecül“ verändert], — die Aufstellung des Summationsgesetzes ist nur dann von Werth, wenn die an sich noch innerhalb gewisser Gränzen willkürlich wählbaren Volume der Bestandtheile oder Elemente durch ein *einfaches Condensationsgesetz* mit ihren im *isolirten* Zustande *beobachteten* Volumen in Zusammenhang gebracht werden können, und dadurch in *logischem* Sinne erst ihre *Definition* erhalten. Die *Wahrnehmung* sehr häufig wiederkehrender einfacher Beziehungen der Volume ist in der That der ausschließliche *Anlaß* gewesen zu der dargelegten *theoretischen* Auffassung. Die Sicherheit, daß die erwähnte Auffassung für eine in der Natur begründete *Gesetzmäßigkeit* den einfachsten Ausdruck bildet, ist um so größer, je größer die Reihe von *Thatsachen* ist, welche sich durch einfache *Condensationscoëfficienten* erklären lassen. Das Condensationsgesetz dient somit zwar zu einem Theile dazu, die Definition der Volumcomponenten einer Verbindung erst zu vervollständigen; es ist aber darüber hinaus noch von bedeutend größerer Tragweite, indem es zugleich die gegenseitige Abhängigkeit zwischen den Volumen aller Verbindungen und ihrer Constituenten überhaupt mit Bestimmtheit und Vollständigkeit zum Ausdruck zu bringen hat. Die bei der Aufstellung eines Condensationsgesetzes aus dem ersten Grunde noch vorhandene Willkühr wird daher andererseits durch die Forderung der *Durchführbarkeit* des Gesetzes im Einklang mit der Erfahrung beschränkt. In diesem Sinne sind alle nachfolgend bezüglich der Condensationsverhältnisse aufgestellten Gesetze und Regeln zu verstehen; es handelt sich bei ihnen stets darum, solche Festsetzungen zu treffen, welche, zur Definitionsvervollständigung für die „Volumcomponenten“ benutzt, zugleich gerade den *erfahrungsmäßig* zwischen den Volumen überhaupt zu Tage tretenden Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten Ausdruck verleihen.



Dieses *zweite*, das *Condensationsgesetz*, wird sich zwar mit der Zeit, wozu schon jetzt zahlreiche Andeutungen vorliegen, noch vereinfachen lassen; nach dem *heutigen* Stande der Wissenschaft läßt es sich jedoch nur so durchführen und aufrecht erhalten, wie ich es schon 1840 ausgedrückt habe. (Diese Ann. Bd. 50 S. 555, wobei ich wieder nur das Wort „Aequivalent“, welches seitdem seine Bedeutung verändert hat, durch „Molecül“ ersetze):

II. *Jedes Element existirt in verschiedenen Verbindungen in solchen ungleichen (polymorphen) Zuständen, daſs das Volum seines Molecüls im Verhältniſs der Zahlen 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 . . . . veränderlich ist.*“

Die Condensationsfactoren sind in der That einerlei mit den harmonischen *Verhältniſszahlen*.

205. Mein schon erwähnter 1840 gemachter Versuch, diese einfachen Condensationen der Elemente nachzuweisen, konnte, obgleich ich in einzelnen Verbindungen die Condensationen der Elemente schon damals ganz richtig auffaſste, doch nicht in völlig genügender Weise gelingen, weil die *Thatsachen* dazu noch nicht in hinreichender Schärfe und Mannichfaltigkeit vorlagen. Das Summationsgesetz allein ohne das Condensationsgesetz annehmen, wie es in Folge meiner damaligen Arbeit von anderer Seite geschehen ist, mußte jedoch nothwendig dahin führen, daſs man sich mit ganz *undefinirten* und deſhalb ganz unnützen Zahlenwerthen beschäftigte, da der *Begriff* der *Volumcomponenten*, wie ich oben nachgewiesen habe, ja überhaupt nur, in die Form eines Condensationsgesetzes eingekleidet, vollends gegeben werden kann.

206. Die Ermittlung der Volumconstitution der Verbindungen ist auf der ersten Stufe ihrer Entwicklung der Ermittlung der *Gewichtsconstitution* der Körper sehr analog. Der Auffindung der letzteren mußte die Wahrnehmung vorangehen:

A. Die Mischung in Verbindungen kann nicht nach beliebig veränderlichen Verhältnissen stattfinden, wie die mechanische Mischung und die Diffusion, sondern nur nach *festen* Verhältnissen.



B. Wenn ein Element in verschiedenen Quantitäten  $a, a', a'' \dots$  mit der nämlichen Quantität  $b$  eines anderen Elementes in Verbindung tritt, so stehen die Quantitäten  $a, a', a''$  im Verhältniß einfacher ganzer Zahlen. (Gesetz der „multiplen“ Verbindungen.)

C. Wenn die Quantitäten  $b, c, d \dots$  verschiedener Elemente sich mit multiplen Werthen der Quantität  $a$  eines anderen Elementes verbinden, so treten jene Elemente dann auch nach *ganzen vielfachen* (multiplen) Werthen der Quantitäten  $b, c, d \dots$  *untereinander* in Verbindung. (Gesetz der *aequivalenten* Mengen.)

D. Die Gesetze, welche sich für die Gewichte der *Elemente* als gültig erweisen, treffen ebenso auch zu für die Gewichte der *Complexionen* oder *Verbindungen* von Elementen, wenn diese ihrerseits in Verbindungen eingehen. Ihre Aequivalentzahl wird durch Addition der Aequivalente der Bestandtheile gefunden. (Gesetz der *Aequivalentsummen*.)

Dafs nun diese Sätze in der That völlig gleichlautend Geltung haben müssen, wenn man statt der *Gewichte* der Bestandtheile ihre *vor* der Verbindung gemessenen *Volume* ins Auge faßt, ergibt sich von selbst als streng logische Consequenz des Vorstehenden, unter Berücksichtigung der weiteren Thatsache, dafs einer jeden bestimmten chemischen Substanz unter gegebenen Druck- und Temperatur-Verhältnissen auch ein *festes*, durch vorübergehende Einwirkungen nicht bleibend modificirbares *Volum*, beziehungsweise eine specifisch unveränderliche *Dichtigkeit* (specifisches Gewicht) zukommt.

Die für die *Atomgewichte* und *Moleculargewichte* gültigen Beziehungen und Gesetze lassen sich hiernach unmittelbar auf die *vor* der Verbindung gemessenen *Atomvolume* und *Molecularvolume* übertragen.

*Dieselben* Sätze müssen sich aber auch auf die *modificirten* Volume, mit welchen die Componenten in den Verbindungen enthalten zu denken sind, anwendbar erweisen, wofern wirklich diese letzteren ideellen Volume aus den *vor*

der Verbindung *meßbaren* mittelst fester Condensationsfactoren ableitbar seyn sollen.

Ich will die *Volume*, mit welchen die *Elemente* und ihre *Complexionen* in den Verbindungen enthalten gedacht werden, ihre „*Constitutionsvolume*“ nennen. Für diese letzteren müssen demnach in der That, nach Analogie der für die Gewichte gültigen Gesetze *B*, *C*, *D*, die nachfolgenden Gesetze sich bewahrheiten:

*B'*. Wenn ein Element mit verschiedenen Constitutionsvolumen *a*, *a'*, *a''* . . . . in Verbindungen vorkommt, so stehen diese Volume *a*, *a'*, *a''* . . . . im Verhältniß einfacher ganzer Zahlen.

*C'*. Wenn verschiedene Elemente mit den Constitutionsvolumen *b*, *c*, *d* . . . . sich mit einfachen Condensationswerthen des Volums *a* eines anderen Elementes verbinden, so treten jene Elemente dann auch nach einfachen Condensationsverhältnissen der Volume *b*, *c*, *d* . . . . *untereinander* in Verbindung.

*D'*. Die für die Constitutionsvolume der *Elemente* gültigen Gesetze sind auch gültig für die Constitutionsvolume der *Verbindungen* oder der *Complexionen* von Elementen, wenn diese Complexionen selbst in weitere Verbindungen eintreten. Das Constitutionsvolum einer Verbindung ist die Summe der Constitutionsvolume ihrer unmittelbaren Componenten.

Anmerkung. Da das Molecül eines *freien* Elementes als aus *gleichartigen Atomen zusammengesetzt* zu erachten ist, so kann auch das *Atomvolum* eines *freien* Elementes in obigem Sinne als ein *Constitutionsvolum* desselben aufgefaßt werden.

Wie nun der Begriff des *Atom-* und *Molecular-Gewichtes* seine volle Definition erst auf Grund der unter *B*, *C*, *D* aufgeführten *Wahrnehmungen* erhalten konnte, so kann auch nur auf Grund der analogen Wahrnehmungen *B'*, *C'*, *D'* der Begriff des *Constitutionsvolums* vollends erfaßt, und das *Condensationsgesetz* gewonnen werden; wobei sich von selbst versteht, daß die Constitutionsvolume als *Atomvo-*

*lume* und als *Molecularvolume* aufzufassen sind, weil die Volumconstitution der Verbindungen in Zusammenhang mit ihrer Gewichtsconstitution besteht, und ohne diesen Zusammenhang nicht gedacht werden kann.

Die Auffindung der *Gewichtsconstitution* der Verbindungen ist dadurch sehr erleichtert, daß das Gewicht der *Verbindung* stets gleich bleibt der *Summe* der *unveränderlichen* Gewichte der Componenten. Die Auffindung der *Volumconstitution* der Verbindungen ist viel schwieriger, weil das *Volum* einer Verbindung als die *Summe*, nicht *constanter*, sondern nach dem Condensationsgesetz *veränderlicher* Volume der Componenten aufzufassen ist.

207. Ueberdies ist die Auffindung der *Volumconstitution* der Körper noch mit einer zweiten besonderen Schwierigkeit verknüpft.

Während die *Gewichte* durch äußere Kräfte, wie Druck und Temperatur, nicht verändert werden, sind die *Volume* nicht nur nach dem Condensationsgesetz, sondern überdies noch durch Druck- und Temperatur-Einflüsse *veränderlich*.

Für die *Gase* ergab sich das Bestehen eines einfachen Condensationsgesetzes, wenn die *Volume* bei *gleichen* Drucken und Temperaturen gemessen werden.

Für *flüchtige Flüssigkeiten* habe ich 1844 *l. c.* einfache Verhältnisse der Constitutionsvolume für zahlreiche Körpergruppen nachgewiesen bei solchen (verschiedenen) Temperaturen, bei welchen die *Dämpfe* der Flüssigkeiten *gleiche Spannkkräfte* haben.

Für *feste* Körper gelang mir eine theilweise entsprechende Wahrnehmung erst im Jahre 1859. In meinen „Neuen Beiträgen zur Volumentheorie“ (diese Annalen Bd. 106 und 107) habe ich constatirt:

III. *Isomorphe Paare* sind in der Regel *paralleloster*, das heißt: homologe Verbindungen zweier Elemente oder Complexionen haben in der Regel gleiche Volumdifferenz, wenn sie von *gleicher* oder *nahe gleicher* Krystallform sind.

Es geht aus dieser Thatsache aber zweierlei hervor; erstens der Satz IV:

IV. *Die Condensationen eines Elementes in verschiedenen aber isomorphen Verbindungen sind in der Regel dieselben; oder mit anderen Worten: Die Constitutionsvolume gleichartiger Componenten isomorpher Körper sind in der Regel gleich. (Regel vom Parallelosterismus.)*

Es geht ferner zweitens aus jener Thatsache III hervor, daß die Constitutionsvolume *fester* Körper vergleichbar sind und einfache Condensationsverhältnisse erkennen lassen, wenn die Körper *gleiche Krystallform* haben; oder wie ich in diesen Annalen Bd. 197 S. 144 hervorgehoben habe, daß die „*correspondirenden Temperaturen*“, bei welchen das Condensationsgesetz streng erfüllt ist, bei „*isomorphen Körpern nicht sehr weit von einander abstehen können*“, oder mindestens, daß der *Einfluß* dieser Temperaturverschiedenheiten in diesem Falle *nicht von Belang* ist.

Es ist hier offenbar die volle Definition eines neuen hypothetischen Begriffes von dem, was unter „*correspondirenden Temperaturen*“ bei festen Körpern zu verstehen ist, noch aufzusuchen. Hypothetisch ist, daß es solche Temperaturen gebe, bei welchen verglichen die *Volume* das Condensationsgesetz in aller Strenge erfüllen. Diese, nach Analogie der bei den Gasen und Flüssigkeiten feststehenden Erfahrungen, provisorisch aufgestellte Hypothese ist *unentbehrlich*, um überhaupt aus den Thatsachen entnehmen zu können, bei welchen specifischen Temperaturen die *Volume* der *festen* Körper in Vergleichung zu setzen sind. Bis jetzt geht aus den Thatsachen nach Regel IV hervor, daß für *isomorphe* Körper die *Gleichheit* der Temperaturen, bei welchen die *Volume* gemessen werden, wenigstens eine *völlig* genügende *Annäherung* darbietet. Zur Zeit ist es jedoch noch nicht möglich, diese correspondirenden Temperaturen *allgemein* zu bestimmen.

Die Volumänderungen der festen Körper durch Druck und Temperatur sind (glücklicherweise für die Lösung der

vorliegenden Aufgabe) so *klein*, daß die *gemessenen* Volume, beziehungsweise *Dichtigkeiten* oder *specifischen Gewichte*, auch bei nicht genau correspondirenden Temperaturen doch in der Regel genügend *genäherte* Werthe darbieten, um das *Condensationsgesetz* erkennen zu lassen. Mit anderen Worten:

Die *Modificationen*, welche durch *Wärme-Dilatation* oder *Contraction* wegen nicht correspondirender Temperaturen den *gemessenen* Volumen anhaften können, sind in der Regel *thatsächlich* nicht groß genug, um die *viel größeren* Modificationen, welche das *Condensationsgesetz* erheischt, zu verdecken oder unkenntlich zu machen.

Es ist daher zunächst erforderlich, die *Condensationsverhältnisse* außer Zweifel zu stellen; erst dann können jene kleineren Modificationen, welche mit Wärmedilatation zusammenhängen, näher untersucht werden.

Es bleibt nun zunächst zu erörtern, in *welcher Weise* auf Grund der im Vorstehenden entwickelten theoretischen Anschauungen die *Constitutionsvolume* abgeleitet werden. Es wird dieß den Gegenstand meiner nächstfolgenden Mittheilung ausmachen.

Mannheim, im September 1872.

#### IV. *Untersuchungen über die Volumconstitution der festen Körper; von H. Schröder.*

##### VI. Methode.

208. Den wesentlichsten und wichtigsten *Anhaltspunkt*, bei allen nachfolgenden Untersuchungen wird immer die Regel vom *Parallelsterismus* bilden, welche ich als Regel I hier noch einmal voranstellen werde. Sie involvirt gewissermaßen die Regel II, die ich ihr anfüge. Es



bedarf jedoch, um für verschiedene von einander unabhängige chemische Gruppen einen *Eingang* zu finden, noch mehrfacher anderer *Erfahrungen*, welche ich als Regel III und IV hier an die Spitze stelle, um sie nachträglich zu erläutern. Die *Methode* gründet sich demnach auf die vier nachfolgenden aus vielfachen Erfahrungen entnommenen Regeln, welchen ich weiter unten noch eine fünfte und sechste anreihen werde.

Regel I. *Die Constitutionsvolume gleichartiger Componenten isomorpher Körper sind in der Regel gleich.* (Regel vom *Parallelosterismus*.)

Regel II. *Wenn ein Element oder eine Complexion für sich mit einer Verbindung, in welche das Element oder die Complexion eingeht, isomorph ist, so ist das Element oder die Complexion in der Regel mit unverändertem Volum in der Verbindung enthalten.*

Regel III. *Von den Gliedern einer Triade sind in isomorph analogen Verbindungen in der Regel wenigstens zwei mit analogen Condensationen enthalten.* (Regel von der *Analogie der Condensationen*.)

Regel IV. *Die Schwermetalle gehen häufig ohne Condensation, die Leichtmetalle häufig mit der Condensation auf die Hälfte ihres metallischen Volums in Verbindungen ein.* (Regel von dem *Vorherrschen der Condensationsfactoren eins und zwei*.)

209. Zur Erläuterung der Regel I und III diene Folgendes. Seyen  $a$  und  $b$  die *beobachteten* Volume zweier Elemente für sich,  $\alpha$  und  $\beta$  die *unbekannten* Volume, mit welchen sie in den isomorphen Verbindungen mit einem dritten Elemente enthalten sind, und sey  $q$ , gleichviel das bekannte oder unbekannte Volum, mit welchem dieses dritte Element nach I in *beiden* Verbindungen in gleicher Weise enthalten ist. Dann sind nach dem *Summationsgesetz* die beobachteten Volume beider Verbindungen  $= (\alpha + q)$  und  $(\beta + q)$ , und ihre Differenz ist  $= \alpha - \beta$ . Man kennt daher aus den Beobachtungen  $a$ ,  $b$  und die

Differenz  $(\alpha - \beta)$ . Setzt man nun  $\frac{\alpha - \beta}{a - b} = n$ , so ist auch  $n$  durch Beobachtung gegeben. Es sey dieses  $n$  zum Beispiel  $= 2$ . Um diese Gleichung zu befriedigen, kann man nun innerhalb bestimmter Gränzen jede beliebige einfache Condensation von  $a$  voraussetzen, um  $\alpha$  zu erhalten, und das zugehörige  $\beta$ , beziehungsweise die Condensation von  $b$  bestimmen, welche der Gleichung Genüge leistet. Die Aufgabe bleibt daher im Allgemeinen unbestimmt.

Sind aber  $a$  und  $b$  die beobachteten Volume zweier Elemente einer *Triade*, welche in isomorphen Verbindungen nach Regel III häufig *analoge* Condensationen haben, so ist die Aufgabe *bestimmt*, und es ist  $\alpha = \frac{1}{n} a$  und  $\beta = \frac{1}{n} b$ .

War  $n$  beispielsweise  $= 2$ , so ist  $\alpha = \frac{a}{2}$  und  $\beta = \frac{b}{2}$ .

In der hier geschilderten Weise bilden demnach *isomorphe Verbindungen der Glieder von Triaden* einen einigermaßen sicheren Ausgangspunkt zur Auffindung der Condensationen.

Ich will hier nur die Gruppe der Verbindungen der Leichtmetalle Kalium, Natrium und Lithium mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod als Beispiel anführen. Vom Lithium ist nur das Chlorlithium beobachtet. Die genannten Metalle und ihre Chloride, Bromide und Jodide sind alle regulär isomorph. Die *beobachteten* Volume habe ich im Band 106 und 107 dieser Annalen unter den beigeschriebenen Nummern mitgetheilt. Sie sind: K = 45,3 (116); Na = 23,9 (115); Li = 11,8 (114); K Cl = 37,4 (13); Na Cl = 27,1 (18); Li Cl = 20,9 (170); K Br = 44,3 (14); Na Br = 33,4 (19); K J = 54,0 (15); Na J = 43,5 (20).

Nun hat das Chlor in allen drei Chloriden nach Regel I das *gleiche* Volum; ebenso das Brom in beiden Bromiden, das Jod in beiden Jodiden; und ebenso hat das Kalium in allen drei isomorphen Kaliumsalzen das nämliche Volum; desgleichen das Natrium in den drei Natriumsalzen.

Sind nun  $a, b, c$  die Metallvolumen von Kalium, Natrium und Lithium, und sind  $\alpha, \beta, \gamma$  ihre unbekannten Constitutionsvolumen in den Chloriden, Bromiden und Jodiden, so erhält man die Gleichungen:

$$\frac{a-b}{\alpha-\beta} = n = \frac{21,4}{10,3} = 2,08 \quad \text{aus den Chloriden von Kalium und Natrium;}$$

$$\frac{a-b}{\alpha-\beta} = n = \frac{21,4}{10,9} = 1,97 \quad \text{" " Bromiden " " " "}$$

$$\frac{a-b}{\alpha-\beta} = n = \frac{21,4}{10,5} = 2,04 \quad \text{" " Jodiden " " " "}$$

$$\frac{a-c}{\alpha-\gamma} = n = \frac{33,5}{16,5} = 2,03 \quad \text{" " Chloriden von Kalium und Lithium.}$$

Die Volumdifferenz der *Verbindungen* ist thatsächlich immer sehr genau die  *Hälfte*  der Volumdifferenz der entsprechenden Metalle. Diese Thatsache erklärt sich, wenn auch nicht mit Nothwendigkeit, so doch auf die einfachste Weise und völlig genügend, wenn man zu der Regel I noch die Regel III zu Hülfe nimmt, wonach den Leichtmetallen der Triade Kalium, Natrium und Lithium in den erwähnten Halogensalzen *analoge* Condensationen, und zwar auf die  *Hälfte*  ihres metallischen Volums zu kommen; welche  *letztere*  Thatsache zugleich eine außerordentliche  *Einfachheit*  des  *Condensationsgesetzes*  zu erkennen giebt.

210. Die Regel IV von dem Vorherrschen der Condensationen 1 und 2 wird durch eine große Reihe von Thatsachen gerechtfertigt. Sehr oft, wenn ein  *Leichtmetall*  und ein  *Schwermetall*  in analogen Verbindungen isomorph sind, wie Strontium und Blei, Natrium und Silber, Magnesium und Nickel, Aluminium und Eisen, Cerium und Eisen u. s. f., ergibt sich die beobachtete Differenz der Volume ihrer isomorphen Verbindungen sehr genau gleich der Differenz aus dem  *unveränderten*  Volum des Schwermetalls und dem  *halben*  Volum des Leichtmetalls. Es ist dies, was ich an dieser Stelle der Kürze wegen nur erwähnen, nicht durch Anführung der Beobachtungen belegen will, z. B. der Fall für die rhombisch isomorphen

Sulfate und Carbonate des Strontiums und Bleis, sowie für die Oxyde derselben; für die regulär isomorphen Chloride, Bromide und Jodide des Natriums und Silbers; für die regulär isomorphen Oxyde des Magnesiums und Nickels; für die rhomboëdrisch isomorphen Oxyde des Aluminiums und Eisens, und deren rhombisch isomorphe Hydrate; für die regulär isomorphen Oxyduloxyside des Ceriums und Eisens usw. Eine so große Reihe von übereinstimmenden Thatsachen kann nicht auf einem *Zufall* beruhen; und sie lassen zu ihrer Erklärung keine andere *einfache* Auslegung zu, als die unter Regel IV gegebene.

Geht daher ein Schwermetall und ein Leichtmetall mit einem dritten Element oder einer Complexion von Elementen isomorphe Verbindungen ein, so werde ich das Volum, mit welchem dieses dritte Element oder diese Complexion in beiden Verbindungen enthalten ist, als *ermittelt* betrachten, wenn die beobachtete Volumdifferenz beider isomorpher Verbindungen der Regel IV Genüge leistet.

Durch die Regel III und IV wird daher in der That ein *Eingang* gewonnen zur Ermittlung der Volumconstitution mannichfaltiger Gruppen von Verbindungen.

211. Auch da, wo die Krystallform keine Führung darbietet, und die obigen Regeln nicht anwendbar sind, giebt manchmal eine mehrfache *Analogie* brauchbare Winke.

Sind  $a, b, c \dots$  die *bekannten* Volume irgend welcher Elemente, z. B. Schwermetalle, oder irgend welcher Complexionen von Elementen, die mit  $A, B, C \dots$  bezeichnet seyen; sind ebenso  $h, i, k \dots$  die *bekannten halben* Volume irgend welcher Leichtmetalle  $H, I, K \dots$ , und es ergeben sich für die Verbindungen von unbekannter Krystallform oder auch für die *nicht* isomorphen Verbindungen der betreffenden Elemente oder Complexionen mit einem Elemente oder einer Complexion  $U$ , also für die Verbindungen  $AU, BU, CU \dots, HU, IU, KU \dots$  die *gleichen* Reste  $AU - a = BU - b = CU - c \dots = HU - h = IU - i = KU - k \dots$ , so ist eine Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß die Schwermetalle oder die

Complexionen  $A, B, C \dots$  auch hier mit ihrem beobachteten Volum, und die Leichtmetalle  $H, I, K \dots$  mit ihrem *halben* metallischen Volum in die Verbindung mit  $U$  eingehen; und zwar ist dieselbe um so gröfser, je häufiger diese gleichen Differenzen sich ergeben.

Ich werde jedoch von dieser Methode nur dann Gebrauch machen, wenn wenigstens *drei* solcher gleicher Reste *gut bestimmter* Verbindungen vorliegen, oder wenn das aus zweien sich ergebende Volum für  $U$  schon anderweitig übereinstimmend gefunden worden ist; denn diese Methode kann sehr leicht zu Irrthümern führen, da bei *nicht* isomorphen Verbindungspaaren im Allgemeinen keine Schlüsse von der Volumconstitution des einen auf die des anderen zulässig sind, und dieselben gleichwohl nicht selten *paralleloster* erscheinen, wenn z. B., falls  $A$  mit dem unveränderten Volum  $a$  in der Verbindung  $AU$  enthalten ist,  $U$  in  $AU$  verglichen mit  $U$  in  $BU$  um nahe ebensoviel condensirt wäre, als  $B$  in  $BU$  verglichen mit  $b$ . Solche Paare sind dann *pseudoparalleloster*, und machen, da sie nicht selten sind, die größte Vorsicht nöthig.

Die Wahrnehmung daß, wenn man von den Volumen der Verbindungen eines Elementes oder einer Complexion mit einer Reihe von Schwermetallen die Volume dieser Schwermetalle abzieht, dann nicht selten der gleiche Rest bleibt, hat mich schon 1840 veranlaßt, anzuerkennen, daß die Schwermetalle sehr häufig mit ihrem metallischen Volum in Verbindungen eingehen.

Ich werde die vorstehende Methode als Regel V bezeichnen, und *die Regel der Analogien* nennen.

212. Noch eine *sechste* Regel, welche sich nicht selten als die fruchtbarste von allen erweist, habe ich hier anzuführen. Sie giebt in vielen Fällen die dankbarsten und lehrreichsten Aufschlüsse. Ich nenne sie die Regel vom *Isosterismus multipler Verbindungswerthe*. Nicht selten sind z. B. Verbindungen von den Formen  $RU$  mit  $R_2U$ , oder mit  $R_3U$  von *gleichem* Volum, also *isoster*. Da sie von verschiedenem Typus sind, erscheinen sie nicht iso-



morph, und doch in nahem Zusammenhang in Bezug auf ihre Volumconstitution. Sind aber  $R U$  und  $R_2 U$  isoster, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit daraus geschlossen werden, daß  $R$  in  $R U$  das doppelte Volum hat als  $R$  in  $R_2 U$  u. s. f.

Weil nach Regel IV die Condensationsfactoren 1 und 2 am häufigsten vorkommen, so sind die hier erwähnten Fälle außerordentlich zahlreich. So sind z. B. Kupferoxydul und Kupferoxyd in dem Sinne isoster, daß  $Cu_2 O$  und  $Cu_2 O_1$  gleiche Volume haben. Es ist daraus zu lernen, daß der Sauerstoff im Kupferoxydul das *doppelte* Constitutionsvolum hat, als der Sauerstoff im Kupferoxyd.

Die genannte Regel erweist sich vorzugsweise und am häufigsten auf die Volume von *Complexionen* anwendbar, deren Volume selbst mit Hülfe der Regeln I bis V ermittelt worden sind, und giebt dann über die Volumconstitution dieser *Complexionen* oder *Bestandtheile* von Verbindungen die merkwürdigsten Aufschlüsse.

213. Dieß sind die Methoden, welche ich im Folgenden einhalten werde. Die Schwierigkeiten, die Volumconstitution der festen Körper aufzufinden, bleiben dennoch für die Mehrzahl der Fälle sehr groß. Es nimmt deshalb nicht Wunder, wenn alle bis jetzt von sehr zahlreichen Forschern gemachten Versuche gescheitert sind. Um so erfreulicher ist es mir, daß meine langjährigen Bemühungen mich doch schließlic zu Ergebnissen geführt haben, die man nicht ganz unbefriedigend wird finden können.

Es ist überraschend, wie viele Früchte auf diesem Felde, schon gereift, der Hand desjenigen harren, der sich die Mühe nimmt, dieselben zu pflücken.

Mannheim, im September 1872.

## V. *Untersuchungen über die Volumconstitution der festen Körper; von H. Schröder.*

VII. Die einfachen regulären Chloride, Bromide und Jodide, und daran sich Anreihendes.

214. Die beobachteten Volume der regulären Halogenverbindungen der Alkalimetalle habe ich bereits in Bd. 106 dieser Annalen mitgetheilt. Nur für das Bromnatrium habe ich eine Bestimmung nachzutragen. Für dieses lag nur die Messung von Kremers vor,  $s = 3,079$  (19). Seitdem hat auch Tschermak dasselbe bestimmt, und  $s = 3,01$  erhalten. Das Mittel ist  $s = 3,045$ , und weil  $m = 103$  ist,  $v = 33,8$ .

215. Ich habe bereits dargelegt (209), daß in den regulären Chloriden, Bromiden und Jodiden des Kaliums, Natriums und Lithiums (für letzteres ist nur das Chlorid beobachtet) das Kalium, Natrium und Lithium auf die Hälfte ihrer Metallvolume condensirt zu erachten sind; man kann daher das Volum des Chlors, Broms und Jods in diesen regulären Halogensalzen herleiten. Für die Chloride ergibt sich hiernach:

Vol. K Cl = 37,4 ( 13)	Na Cl = 27,1 ( 18)	Li Cl = 20,9 (170)
$\frac{1}{2}$ Vol. K = 22,6 (116)	$\frac{1}{2}$ Vol. Na = 11,9 (115)	$\frac{1}{2}$ Vol. Li = 5,9 (114)
Vol. Cl = 14,8	Cl = 15,2	Cl = 15,0.

Im Mittel  $\text{Cl} = 15,0$ . Dieses Chlor mit dem Constitutionsvolum 15,2 in Verbindungen, vom NaCl entnommen, will ich zunächst mit  $\text{Cl}^\alpha$  bezeichnen.

Mit diesen Verbindungen isomorph sind das Chlorammonium und das Chlorsilber. Nach Regel I vom Parallelosterismus werden sie daher das Chlor mit dem gleichen Volum als  $\text{Cl}^\alpha = 15,2$  enthalten. Hieraus ergibt sich:

Ag Cl = 25,9 ( 22)	und N H, Cl = 35,0 ( 16)
$\text{Cl}^\alpha = 15,2$ (215)	$\text{Cl}^\alpha = 15,2$ (215)
Ag = 10,7	N H, = 19,8.

Das reine Silber hat das Volum 10,2 (132). Es ist demnach das Silber mit seinem metallischen Volum im Chlorsilber enthalten. Wäre ich, nach Regel IV von dem Vorherrschen der Condensationsfactoren 1 und 2, vom Chlorsilber und Chlornatrium ausgegangen, so würde ich demnach zu der gleichen Auffassung von der Volumconstitution dieser regulären Chloride gelangt seyn.

Das Volum des Ammoniums = 19,8 (215) bezeichne ich mit  $\overline{\text{Am}}$ .

216. Nach Regel V von den *Analogien* ist vorerst als wahrscheinlich anzuerkennen, daß auch das Bariumchlorid, Bleichlorid, Wismuthchlorid und Chromchlorid das Chlor als  $\text{Cl}^\alpha$  enthalten. In No. 224 werde ich nachweisen, daß das Constitutionsvolum des dem Blei isomorphen Bariums = 22,4 ist. Es ergibt sich nun der gleiche Rest für Chlor, nämlich 15,4 im Mittel, wenn man von den Volumen der genannten Verbindungen die Metallvolumen abzieht. Die hierher gehörigen Beobachtungen sind zunächst:

- a. Bleichlorid =  $\text{Pb Cl}_2$ ;  $m = 278$ ;  $v = 48,0$  (166).
- b. Bariumchlorid =  $\text{Ba Cl}_2$ ;  $m = 208$ ;  $v = 54,0$  (164).
- c. Wismuthchlorid =  $\text{Bi Cl}_3$ ;  $m = 314,5$ ;  
 $s = 4,56$  Bödeker;  $v = 69,0$ .
- d. Chromchlorid =  $\text{Cr Cl}_3$ ;  $m = 158,5$ ;  
 $s = 3,03$  bei 17° Schafarik;  $v = 52,3$ .

Nun ergibt sich:

$\text{Cl}_2 = 54,0$ (164)	$\text{Pb Cl}_2 = 48,0$ (166)	$\text{Bi Cl}_3 = 69,0$ (216)	$\text{Cr Cl}_3 = 52,3$ (216)
$\text{Ba} = 22,4$ (226)	$\text{Pb} = 18,2$ (131)	$\text{Bi} = 21,4$ (216)	$\text{Cr} = 7,4$ (Wöhler)
$\text{Cl}_2 = 31,6$	$\text{Cl}_2 = 29,8$	$\text{Cl}_3 = 47,6$	$\text{Cl}_3 = 44,9$
$\text{Cl} = 15,8$	$\text{Cl} = 14,9$	$\text{Cl} = 15,8$	$\text{Cl} = 15,0$

Das Mittel dieser Reste ist  $15,4 = \text{Cl}^\alpha$  (215).

Ueber die Krystallform dieser Verbindungen ist nichts bekannt. Ihre Volumconstitution macht es einigermaßen wahrscheinlich, daß es die reguläre ist.

An anderer Stelle werde ich nachweisen, daß auch in den regulären Doppelchloriden des Kaliums und Ammoniums mit Platin das Chlor als  $\text{Cl}^\alpha$  mit dem Volum 15,2 enthalten ist.

217. Für die Bromide ergibt sich ebenso:

$$\begin{array}{lll} \text{K Br} = 44,3 (14) & \text{Na Br} = 33,8 (213) & \text{Ag Br} = 31,8 (\text{nat. Kryst. (23)}) \\ \frac{1}{2} \text{ Vol. K} = 22,6 (116) & \frac{1}{2} \text{ Vol. Na} = 11,9 (115) & \text{Ag} = 10,2 (132) \\ \text{Br} = 21,7 & \text{Br} = 21,9 & \text{Br} = 21,6. \end{array}$$

Ich werde dieses Constitutionsvolum des Broms mit  $\text{Br}^\alpha = 21,7$  (im Mittel) bezeichnen. Für das Bromammonium, mit K Br isomorph, ergibt sich:

$$\text{Am Br} = 41,2 (17)$$

$$\text{Br}^\alpha = 21,7 (217)$$

$\text{Am} = 19,5$  in Uebereinstimmung mit dem aus dem Chlorammonium abgeleiteten Werthe

$$\text{Am}^\alpha = 19,8 (215).$$

218. Nach Regel IV und V scheint dieses Brom und das metallische Volum des Cadmiums auch enthalten im Bromcadmium =  $\text{Cd Br}_2$ ;  $m = 272$ ;  $s = 4,712$  bis  $4,91$  Bödeker und Gieseke; i. M.  $s = 4,811$  und  $v = 56,5$ . Denn nun ist  $\text{Cd Br}_2 = 56,5 (218)$ ; ab Vol. Cd =  $12,9 (130)$ , bleibt für  $\text{Br}_2$  das Volum  $43,6$  also  $\text{Br} = 21,8$ .

Andere von den bis jetzt untersuchten Bromverbindungen reihen sich hier nicht direct an.

219. In analoger Weise ergibt sich für die Jodide:

$$\begin{array}{lll} \text{K J} = 54,0 (15) & \text{Na J} = 43,5 (20) & \text{Ag J} = 42,0 (24) \\ \frac{1}{2} \text{ Vol. K} = 22,6 (116) & \frac{1}{2} \text{ Vol. Na} = 11,9 (115) & \text{Ag} = 10,2 (132) \\ \text{J} = 31,4 & \text{J} = 31,6 & \text{J} = 31,8. \end{array}$$

Im Mittel  $\text{J} = 31,6$ . Ich bezeichne dieses Jodvolum mit  $\text{J}^\alpha$ .

Für das Jodammonium =  $\text{N H}_4 \text{J}$ ,  $m = 145$ , welches mit dem Jodkalium für isomorph gehalten wird, giebt Bödeker an  $s = 2,498$ , womit  $v = 58,0$  wäre. Es würde sich hieraus mit  $\text{J}^\alpha$  für Am das Volum  $26,4$  ergeben, welches bis jetzt ohne genügende Analogie ist. Ich bin der Meinung, daß die Dichtigkeit und Zusammensetzung des Jodammoniums, sowie auch seine Krystallform, einer wiederholten Prüfung bedarf.

220. An anderer Stelle werde ich zeigen, daß das Volum des festen metallischen Quecksilbers sich aus dem Oxyd als  $\text{Hg} = 14,1$  ableiten läßt. Dieses Volum Hg

und das  $J^\alpha$  scheint in dem gelben rhombischen Quecksilberjodid enthalten. Das Quecksilberjodid ist bekanntlich dimorph; das gelbe rhombische geht durch kleine Anlässe in das rothe quadratische über, welches von größerer Dichtigkeit ist. Für das gelbe, an einzelnen Punkten schon geröthete, erhielt Tschermak  $s = 6,11$  und  $s = 6,17$ . Für  $s = 6,11$  ist  $v = 74,2$ . Schiff erhielt  $s = 5,91$  und  $v = 76,8$ . Mit  $Hg = 14,1$  und  $J^\alpha = 31,6$  berechnet sich  $Vol. Hg J_2 = 77,3$ ; beobachtet ist 74,2 bis 76,8.

Ehe ich nun mit Erfolg noch einige weitere Halogenverbindungen betrachten kann, bin ich genöthigt, erst die thatsächlichen Condensationen nachzuweisen, welche sich in einigen anderen Gruppen ergeben.

#### VIII. Die rhombisch isomorphen Spathe und daran sich Anreihendes.

221. Eine sehr schöne Gruppe isomorpher und sehr gut bestimmter Körper bilden die rhombischen Sulfate und Carbonate des Bariums, Strontiums, Bleis und Calciums; welchen sich noch die mit ihnen isomorphen Sulfate des Kaliums, Ammoniums und Thalliums, und einige Verbindungen von unbekannter Krystallform anschließen. Die Volume habe ich *l. c.* größtentheils bereits mitgetheilt, und nur bei wenigen noch etwas hinzuzufügen.

- a. Bariumsulfat, Schwerspath  $= Ba S O_4$ ;  $m = 233$ ;  
 $s = 4,476$  und  $v = 52,1$  (29).
- b. Strontiumsulfat  $= Sr S O_4$ ;  $m = 183,6$ ;  $v = 46,8$  (30).
- c. Bleisulfat  $= Pb S O_4$ ;  $m = 303$ ;  $v = 48,0$  (31).
- d. Kaliumsulfat  $= K_2 S O_4$ ;  $m = 174$ ;  
 $s = 2,66$  und  $v = 65,4$  (25).
- e. Ammoniumsulfat  $= Am_2 S O_4$ ;  $m = 132$ ;  $v = 74,6$  (26).

Ich habe den unter (26) angeführten Beobachtungen für Ammoniumsulfat noch die übereinstimmende von Kopp  $s = 1,77$ ,  $v = 74,6$  anzureihen.

f. Bariumcarbonat, Witherit  $= Ba C O_3$ ;  $m = 197$ . Ich bin der Ansicht, daß von den unter (32) mitgetheilten Dichtigkeitsbestimmungen des Witherits und Bariumcarbonats nur das Mittel der gut übereinstimmenden Dichtig-



keiten von Kirwan, Mohs, Karsten und mir zu nehmen ist, nämlich  $s = 4,313$ . Die Filhol'sche Bestimmung  $s = 4,565$  steht mit allen übrigen nicht im Einklang. Wird ihr Einfluß ausgeschlossen, so ist das wahrscheinlichste Volum  $v = 45,7$  (221), statt 45,0 (32), wie ich 1859 annahm.

g. Strontiumcarbonat =  $\text{SrCO}_3$ ;  $m = 147,6$ . Sein Volum glaube ich nun auch noch schärfer bestimmen zu können, als es (33) geschehen ist. Von der Mark hat seitdem den fasrigen Strontianit von Hamm analysirt, und die Dichtigkeit zu  $s = 3,613$  bestimmt. Die Analyse ergab:  $\text{SrO} = 63,56$  Proc.;  $\text{CaO} = 4,80$  Proc.;  $\text{CO}_2 = 30,85$  Proc. Hieraus berechnet sich, daß in demselben 0,614 Molecüle  $\text{SrCO}_3$  mit 0,086 Molecülen  $\text{CaCO}_3$ , oder näherungsweise 7 Mol.  $\text{SrCO}_3$  mit einem Mol. Arragonit zusammenkrystallisirt sind.

Für die 8 Molecüle ist  $m = 1133,2$  und  $v = 313,7$ . Zieht man das Volum eines Mol. Arragonit = 33,9 (34) ab, so bleibt für 7  $\text{SrCO}_3$  der Werth  $v = 279,8$  und für  $\text{SrCO}_3$  sonach  $v = 40,0$  (221). Ich bin der Meinung, daß dieser Werth der Wahrheit näher liegt, als der früher ermittelte = 40,8 (33), welcher ohne Rücksicht auf den nie fehlenden Kalkgehalt berechnet ist.

h. Bleicarbonat, Weisbleierz =  $\text{PbCO}_3$ ;  $m = 267$ ;  
 $v = 41,0$  (35).

i. Arragonit =  $\text{CaCO}_3$ ;  $m = 100$ ;  $v = 33,9$  (34).

222. Es hat mich lange Zeit und Mühe gekostet, bis ich aus der Summe aller für die *Kalkverbindungen* vorliegenden Thatsachen zu dem Entschlusse gelangte, auf den Versuch zu verzichten, die unzweifelhaft zu ermittelnden Constitutionsvolumen des *Calciums* in seinen *Verbindungen* nach dem Condensationsgesetz in einfachem Zusammenhang mit dem (118) mitgetheilten Volum des *Calciummetalls* zu erkennen. Bunsen und Matthiessen selbst verhehlen nicht die ungewöhnlichen Schwierigkeiten, die Dichtigkeit des galvanisch reducirten Calciums zu erhalten, und theilen ihre Beobachtung nur unter großer Reserve mit. Seitdem haben Lies-Bodart und Jobin

für Calcium, welches durch Reduction aus  $\text{CaJ}_2$  mittelst Natrium erhalten war, durch Versuche über das Untersinken desselben in Chloroform und das Schwimmen desselben in „Bichlorüre de Carbone“, und daß es nur wenig schwerer ist als eine Mischung gleicher Volume beider Flüssigkeiten, zu ermitteln geglaubt, daß seine Dichtigkeit kaum den Werth  $s = 1,55$  überschreiten könne. Hiermit wäre  $v = 25,8$ . Nach Bunsen und Matthiessen wäre  $v = 25,4$  (118).

Ich werde übrigens an anderer Stelle nachweisen, daß es keineswegs angeht, das Condensationsgesetz schon jetzt an *jeder* Stelle zu *erkennen*, selbst da, wo es den That-sachen in *einfachster Form zu Grunde liegen mag*.

Ich werde daher zunächst die Constitutionsvolume des *Calciums* nicht auf das Volum des Calciummetalls direct zurückbeziehen.

223. Nach Regel I vom Parallelosterismus ist in den Verbindungen  $\text{Ba SO}_4$ ,  $\text{Sr SO}_4$ ,  $\text{Pb SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  die Complexion  $\text{SO}_4$ , und in den Verbindungen  $\text{Ba CO}_3$ ,  $\text{Sr CO}_3$ ,  $\text{Pb CO}_3$ ,  $\text{Ca CO}_3$  die Complexion  $\text{CO}_3$  stets mit dem nämlichen Volum; und ebenso Ba im Sulfat und Carbonat, Strontium im Sulfat und Carbonat, Blei im Sulfat und Carbonat respective mit dem gleichen Volum vorauszusetzen. Da sich nun die beobachteten Volumdifferenzen der homologen Strontium- und Blei-Salze gleich der Differenz des Metallvolums Blei und des halben Metallvolums des Leichtmetalls Strontium ergeben, so ist nach Regel IV von dem Vorherrschen der Condensationsfactoren 1 und 2 anzuerkennen, daß Blei mit seinem metallischen, Strontium mit seinem *halben* Metallvolum in diesen Verbindungen enthalten sind; und ist hiemit ein *Eingang* zum Verständniß dieser Gruppe gewonnen. Es ist in der That:

$\text{Pb CO}_3 = 41,0$ (35)	$\text{Pb SO}_4 = 48,0$ (31)	$\text{Vol. Pb} = 18,2$ (131)
$\text{Sr CO}_3 = 40,0$ (221)	$\text{Sr SO}_4 = 46,8$ (30)	$\frac{1}{2} \text{ Vol. Sr} = 17,2$ (119)
$\text{Pb} - \text{Sr} = 1,0$	$\text{Pb} - \text{Sr} = 1,2$	$1,0.$

Es ergibt sich demnach für die Complexion  $\text{SO}_4$ :

$$\begin{array}{ll} \text{Pb SO}_4 = 48,0 (31) & \text{Sr SO}_4 = 46,8 (30) \\ \text{Pb} = 18,2 (131) & \frac{1}{2} \text{ Vol. Sr} = 17,2 (119) \\ \text{SO}_4 = \overline{29,8} & \text{SO}_4 = \overline{29,6}. \end{array}$$

Ich werde dies Volum  $\text{SO}_4 = 29,7$  zunächst mit  $(\text{SO}_4)^a$  bezeichnen.

Ebenso ergibt sich für die Complexion  $\text{CO}_3$ :

$$\begin{array}{ll} \text{Pb CO}_3 = 41,0 (35) & \text{Sr CO}_3 = 40,0 (221) \\ \text{Pb} = 18,2 (131) & \frac{1}{2} \text{ Vol. Sr} = 17,2 (119) \\ \text{CO}_3 = \overline{22,8} & \text{CO}_3 = \overline{22,8}. \end{array}$$

Ich werde dies Volum  $\text{CO}_3 = 22,8$  zunächst als  $(\text{CO}_3)^a$  bezeichnen.

224. Mit diesen für  $(\text{CO}_3)^a$  und  $(\text{SO}_4)^a$  ermittelten Volumen läßt sich nun auch das bisher unbekannte Constitutionsvolum des *Bariums* finden. Man erhält:

$$\begin{array}{ll} \text{Ba SO}_4 = 52,1 (29) & \text{Ba CO}_3 = 45,7 (221) \\ (\text{SO}_4)^a = 29,7 (223) & (\text{CO}_3)^a = 22,8 (223) \\ \text{Ba} = \overline{22,4} & \text{Ba} = \overline{22,9}. \end{array}$$

Im Mittel  $\text{Ba} = 22,6$ , und vom Schwerspath entnommen  $\text{Ba} = 22,4$ . Es ist dies das *normale* Constitutionsvolum des Bariums, mit welchem es am häufigsten in Verbindungen vorkommt. (Vergleiche 216.)

Auch das unbekannte Constitutionsvolum des *Calciums* läßt sich nun aus dem *Arragonit* ableiten:

$$\begin{array}{l} \text{Ca CO}_3 = 33,9 (34) \\ (\text{CO}_3)^a = 22,8 (223) \\ \text{Ca} = \overline{11,1}. \end{array}$$

Dies Constitutionsvolum des Calciums steht in sehr einfachem Condensationsverhältniß zu dem Volum des Calciums im Kalkspath, im Flusspath, im Kalk usw., wie ich später nachweisen werde.

225. Weil das Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat mit dem Bleisulfat isomorph sind, so ist nach Regel I vom Parallelosterismus anzuerkennen, daß beide Verbindungen die Complexion  $\text{SO}_4$  als  $(\text{SO}_4)^a = 29,7 (223)$ , wie die erwähnten rhombischen Spathe enthalten. Nun ergibt sich:

$$\begin{array}{ll}
 K_2SO_4 = 65,4 \text{ (221)} & \overline{Am}_2SO_4 = 74,6 \text{ (26)} \\
 (SO_4)^a = 29,7 \text{ (223)} & (SO_4)^a = 29,7 \text{ (223)} \\
 K_2 = 35,5 \text{ u. } K = 17,8 & Am_2 = 44,9 \text{ u. } \overline{Am} = 22,5.
 \end{array}$$

Ich werde dies Volum des Ammoniums als  $Am^\beta = 22,5$  bezeichnen. Es ist *bestimmt* verschieden von dem Volum  $\overline{Am}^a = 19,8$  (215), mit welchem das Ammonium im Chlorid und Bromid enthalten ist, worauf ich schon 1859 unter (72) und (104) aufmerksam gemacht habe. In welcher Beziehung diese beiden Volume  $Am^a = 19,8$  (215) und  $Am^\beta = 22,5$  (225) zu einander stehen, kann an dieser Stelle nicht untersucht werden; es müssen dazu die Volume erst ermittelt seyn, mit welchen der *Stickstoff* und der *Wasserstoff* in Verbindungen eingehen.

In seiner Verbindung mit Chlor, Brom und Jod hat das *Kalium* das Volum 22,6 (209). Nun ist  $\frac{4}{5} \times 22,6 = 18,1$  bis 18,0. Es ist dies offenbar gleich dem oben (225) erhaltenen Werthe 17,8. Das Volum, mit welchem das Kalium im Sulfat enthalten ist, erscheint demnach sehr genau als  $\frac{4}{5}$  seines Constitutionsvolums in den Halogen-salzen, oder als  $\frac{2}{5}$  seines Metallvolums.

Ich werde nachweisen, daß dies das *normale* Constitutionsvolum des Kaliums ist, mit welchem es am häufigsten vorkommt.

Von dem wasserfreien Kaliumcarbonat ist die Krystallform nicht bekannt; aber es enthält die Kohlensäure mit dem nämlichen Volum, wie die rhombischen Spathe, und das Kalium mit dem nämlichen Volum wie das Sulfat.

Für  $K_2CO_3$ ;  $m = 138$ , beobachtete Karsten  $s = 2,264$  ungefähr; Filhol  $s = 2,267$ . Durch Glühen aus zweifach kohlensaurem Kali erhalten gab es mir  $s = 2,342$  und  $s = 2,336$ , im Mittel  $s = 2,339$  Schröder. Das Gesamtmittel ist  $s = 2,290$  und  $v = 60,0$ . *Meine* Bestimmung giebt  $v = 59,0$ . Nun erhält man in der That, wenn man  $(CO_3)^a = 22,8$  (223) von 59,0 abzieht, für  $K_2$  das Volum 36,2, und  $K = 18,1 = \frac{2}{5} \times \text{Kaliummetall (209)}$ . Die Annahme, daß  $(CO_3)^a = 22,8$  im Kaliumcarbonat

enthalten ist, rechtfertigt sich vollkommen dadurch, daß, wie ich später nachweisen werde, die Kohlensäure bis jetzt überhaupt nicht *dimorph* beobachtet ist, indem sich die Volume *aller* bis jetzt überhaupt beobachteten wasserfreien Carbonate mit dem Constitutionsvolum  $(\text{CO}_2)^n = 22,8$  (223) in Uebereinstimmung mit dem Condensationsgesetz, d. h. unter Anwendung sehr einfacher Condensationsfactoren, erklären lassen.

226. Zunächst habe ich hier noch das metallische Thallium und das *Thalliumsulfat* anzureihen, welches mit Aluminiumsulfat einen regulären Alaun bildet, wie das Kaliumsulfat, und nach von Lang mit dem letzteren isomorph ist. Dasselbe wird daher nach Regel I die Complexion  $(\text{SO}_4)^n = 29,7$  (223) enthalten.

a. Für das metallische Thallium  $= \text{Tl}$ ;  $m = 204$ , ist beobachtet: für das geschmolzene und wiedererstarre  $s = 11,853$  bei  $11^\circ$  De La Rive; für das in Draht gezogene  $s = 11,808$  bei  $11^\circ$  De La Rive. Werther fand  $s = 11,777$  bis  $11,9$ . Im Mittel ist  $s = 11,86$  und  $v = 17,2$  (226).

b. Thalliumsulfat  $= \text{Tl}_2 \text{SO}_4$ ;  $m = 504$ . Für das nach dem Schmelzen erstarrte Salz fand Lamy  $s = 6,77$ ; also  $v = 74,4$ . Nun ergibt sich:

$$\text{Tl}_2 \text{SO}_4 = 74,4 \text{ (226)}$$

$$(\text{SO}_4)^n = 29,7 \text{ (223)}$$

$$\text{Tl}_2 = 44,7 \text{ und } \text{Tl} = 22,3 \text{ bis } 22,4.$$

Es stimmt dies genügend überein mit  $21,5 = \frac{5}{4} \times 17,2 = \frac{5}{4}$  Volum Thalliummethall.

Das Constitutionsvolum des Thalliums ist demnach  $\frac{5}{4}$  seines Metallvolums, und ich will schon hier nachweisen, daß es sich mit dem gleichen Volum im Carbonat wiederfindet.

c. Das Thalliumcarbonat  $= \text{Tl}_2 \text{CO}_3$ ;  $m = 468$ , krystallisirt monoklinometrisch, ohne krystallographische Analogie mit dem Bleisalz (Descloizeaux). Für aus alkoholischer Lösung krystallisirtes fand Lamy  $s = 7,06$ ;



und Lamy und Descloizeaux  $s = 7,164$ ; im Mittel  $s = 7,112$  und  $v = 65,8$ . Mit dem Constitutionsvolum  $(CO_2)^a = 22,8$  (223) ergibt sich:

$$Tl, CO_2 = 65,8 \text{ (226)}$$

$$(CO_2)^a = 22,8 \text{ (223)}$$

$$Tl_1 = 43,0 \text{ also } Tl = 21,5 \text{ d. i. genau } \frac{1}{2} \text{ Vol. Thalliummetall.}$$

Mannheim, im October 1872.

(Fortsetzung folgt.)

## **VI. Ueber die Elektricitätsstrahlen und die Gesetze ihrer Verbreitung und Zurückwerfung in leitenden Platten; von Theodor Schwedoff,**

Professor an der Univ. zu Odessa.

Nach diesem Titel würde der Leser vielleicht denken, daß ich die Absicht hätte, eine neue Hypothese aufzustellen, nach welcher die Elektricität als eine wellenförmige Bewegung betrachtet werden soll. Ich bin aber fern von dieser Absicht. Die Idee, Elektricitätserscheinungen als Bewegung der Körpertheilchen anzusehen, ist so alt, und die Entwicklung derselben in den meisten Fällen so mangelhaft und hypothetisch, daß ich es nicht der Mühe werth halte, zu den zahlreichen bis jetzt vorgeschlagenen Hypothesen noch neue hinzuzufügen. Ich glaube, daß nicht die Einbildungskraft, sondern der Versuch uns helfen kann den Schleier niederzureißen, welcher bis jetzt noch über dem Elektricitätswesen schwebt. Wollen wir wirklich die Theorie der Elektricität auf dasselbe Princip zurückführen, auf welchem Licht- und Schalltheorie gebaut sind, so müssen wir uns vor Allem bestreben mit Hülfe des Versuchs die Gränzsteine abzuschaffen, welche unsere Einbildungskraft zwischen diesen Gebieten aufgestellt hatte. Gelingt das uns einmal, so geschieht die Verallgemeinerung der verschiedenen Theorien von selbst.

Von dieser Ansicht geführt, habe ich unternommen auf experimentellem Wege die Frage zu untersuchen, ob es einen wesentlichen Unterschied gebe zwischen der Verbreitung der elektrischen Ströme in leitenden Körpern und der Verbreitung der Lichtstrahlen in durchsichtigen Medien, und falls dieser Unterschied wirklich vorhanden ist, worin er bestehe. Ich will hier nicht den weiten Weg beschreiben, der mich zur Lösung dieser Frage geführt hatte, und sage nur, daß er wesentlich darin bestand, daß ich mich bemühte alles Subjective und Hypothetische von mir fern zu halten, was sich in die Wissenschaft neben den Thatsachen eingeschlichen hat. In dieser Weise bin ich zum Schluß gekommen, daß es eine Anschauungsweise giebt, welche uns erlaubt, die elektrischen und Licht-Erscheinungen unter dasselbe Princip zu bringen.

Um im Folgenden mögliche Mißverständnisse zu vermeiden, muß ich zuerst die Benennungen scharf definiren, welche ich gebrauche.

Ein elektrischer Pol ist der Punkt, in welchem freie elektrische Massen vorhanden sind. Elektrischer Strom ist die Erscheinung, bei welcher zwei gleiche und ungleichnamige Massen durch denselben Querschnitt des Körpers in entgegengesetzter Richtung mit gleicher Geschwindigkeit fließen. Die Richtung der positiven Electricität ist die Stromrichtung. Eine vom Pole zu einem beliebigen Punkt des Körpers gezogene Gerade nenne ich *Elektricitätsstrahl*. Hierbei muß ich bemerken, daß ich dem Begriffe *Elektricitätsstrahl* vorläufig keine physikalische Bedeutung zuschreibe; ich benutze dieses Wort nur um den langen Satz: „die Richtung, in welcher die elektrischen Massen zum Pole angezogen oder von ihm abgestoßen werden“ mit einem Worte zu ersetzen.

Nach der heutzutage herrschenden Ansicht, wirken die elektrischen Massen auf einander nach dem Coulomb'schen Gesetze, sie mögen in- oder außerhalb der Körper seyn, es mag zwischen diese Körper ein leitender, oder nicht leitender, oder auch gar kein Körper eingeschoben

werden. Drücke ich mich in der oben erklärten Weise aus, so kann ich die angeführte Ansicht in folgender Weise aussprechen: Die Elektrizitätsstrahlen verbreiten sich vom Pole nach allen möglichen Richtungen und gehen durch alle Körper ungestört.

Das wäre der Unterschied zwischen den elektrischen Strahlen und den Lichtstrahlen, welche letztere, wie bekannt, durch die Körper, auf welche sie fallen, gewisse Ablenkungen erleiden. Vielleicht aber ist dieser Unterschied nur scheinbar und es ist zu untersuchen, ob die Gesetze, welche für Lichtstrahlen gelten, nicht auch für die Elektrizitätsstrahlen gültig bleiben. Die Lösung dieser Frage bildet den Inhalt meiner Abhandlung.

#### I. Gang der Strahlen in einer unbegrenzten Ebene.

Denken wir uns eine sehr dünne, durchsichtige, unbegrenzte Glasplatte, welche auf beiden Flächen mit Amalgam bedeckt ist. Im Inneren dieser Platte denken wir uns einen Lichtpunkt. Die von ihm ausgehenden Strahlen können in den äusseren Raum nicht gelangen, da sie vom Amalgam zurückgeworfen werden; sie können sich nur in der Ebene der Platte verbreiten. In Abständen  $r$ ,  $R$  vom Lichtpunkte nehmen wir zwei Punkte  $a$ ,  $A$  und beschreiben um den Lichtpunkt mit den Radien  $r$ ,  $R$  zwei cylindrische Flächen, deren gemeinsame Axe  $h$  der Dicke der Platte gleich ist und deren Basen mit den Flächen der Platte zusammenfallen. Bezeichnen wir weiter mit  $i$ ,  $J$  die respective Intensität der Strahlen in Punkten  $a$ ,  $A$ , d. h. die Mengen der Strahlen, welche auf die Oberflächen normal fallen. Die Strahlenmengen, welche auf die ganzen cylindrischen Flächen fallen sind respective  $2\pi r h i$ ,  $2\pi R H J$ . Diese Mengen müssen gleich seyn, da alle Strahlen, welche durch die kleinere cylindrische Fläche gegangen sind, nachher auf die grössere fallen. Wir haben also:

$$2\pi r h i = 2\pi R H J \text{ oder } \frac{J}{i} = \frac{r}{R}$$

d. h. die *Intensität der Strahlen, welche sich in der Richtung einer Ebene verbreiten, ist den Abständen vom Lichtpunkte umgekehrt proportional.*

Wenden wir diesen Satz auf die Wirkung eines elektrischen Poles an, der sich in einer leitenden, unbegrenzten und von beiden Seiten isolirten Platte befindet, so können wir daraus sogleich einen Schluß ziehen, der sich leicht mit Hülfe des Versuchs prüfen läßt.

Es seyen  $P$  und  $Q$  (Fig 5 Taf. I) zwei Punkte der Platte, zu welchen respective positiver und negativer Pol einer galvanischen Kette abgeleitet sind, und  $a$  ein Punkt der Platte. Auf  $+e$  dieses Punktes wirken zwei Kräfte  $p$  und  $q$  in den Richtungen  $Pa$  und  $aq$ , welche den Abständen des Punktes  $a$  von den Polen umgekehrt proportional sind, so daß  $\frac{q}{p} = \frac{Pa}{Qa}$ .

Um die Richtung der resultirenden Kraft zu bestimmen, müssen wir auf den Verlängerungen der Strahlen ein Parallelogramm construiren, dessen Seiten den Kräften  $p, q$  proportional seyen. Die Diagonale  $ab$  dieses Parallelogramms stellt die Richtung vor, in welcher sich die positive Elektricität unter der Wirkung zweier Pole bewegt. Es ist aber leicht zu beweisen, daß diese Diagonale mit der Tangente zusammenfällt, welche im Punkte  $a$  an den Kreis gezogen ist, der durch diesen Punkt und die zwei Pole geht. In der That sind die Dreiecke  $PQa$  und  $apb$  ähnlich, da ihre Seiten  $Pa, bp, Qa$  und  $ap$  proportional, und die Winkel bei  $a$  und  $p$  gleich sind. Daraus kommt:  $\angle aPQ = \angle abp = \angle qab$ , was nur dann möglich ist, wenn  $ab$  tangential zum Kreise  $PQa$  im Punkte  $a$  ist.

Da  $-e$  des Punktes  $a$  sich unter der Wirkung derselben Pole befindet, so bewegt sie sich in der Richtung  $ab'$ , welche auch tangential zum Kreise ist. Daraus können wir den folgenden Satz ableiten: *Sind zu zwei Punkten einer leitenden unbegrenzten Platte zwei Elektroden abgeleitet, so verzweigt sich der Strom in der Weise, daß an einem beliebigen Punkte der Platte die Stromrichtung mit der*

*Tangente zusammenfällt, welche in diesem Punkte an den Kreis gezogen ist, der durch diesen Punkt und die Pole geht.* Dies ist aber das wohlbekannte Gesetz der Stromverzweigung in einer unbegrenzten Platte, das von Hrn. Kirchhoff theoretisch untersucht und experimentell bewiesen wurde. Kirchhoff gründete aber seine Untersuchung auf ganz andere Principien, welche mit den Lichterscheinungen nichts gemein haben.

Ich will jetzt zeigen, daß man die Stromrichtung nach meinem Principe auch in dem Falle bestimmen kann, wenn wir keine unbegrenzte Platte haben. Man braucht nur vorauszusetzen, daß auch in diesem Falle die elektrischen Strahlen denselben Gesetzen folgen, wie die Lichtstrahlen, daß sie also vom Rande der Platte zurückgeworfen werden. Denken wir uns eine durchsichtige Glasplatte, welche auf ihren beiden Flächen, wie auch an den Rändern mit Amalgam bedeckt ist.

Befindet sich ein Lichtpunkt im Innern dieser Platte, so werden die von ihm ausgehenden Lichtstrahlen nicht aus der Platte gehen können, da diese Strahlen vom Amalgam zurückgeworfen werden, sobald sie an die Oberfläche oder an den Rand der Platte treten.

## II. Zurückwerfung der elektrischen Strahlen von einer Gränzlinie.

Statt der durchsichtigen Platte nehmen wir jetzt eine leitende durch die Gerade  $mn$  (Fig. 6 Taf. I) begränzte und mit Luft umgebene Platte. Im Inneren dieser Platte denken wir uns einen elektrischen Pol  $p$ . Folgen die von ihm ausgehenden Strahlen denselben Gesetzen wie die Lichtstrahlen, und treten sie an die Gränzlinie  $mn$ , so werden sie dabei von letzterer reflectirt und nehmen so eine Richtung, als ob sie aus einem Punkte  $p$  hervorgingen, der dem katoptrischen Bilde des Punktes  $p$  entspricht. Ein Punkt  $A$  der Platte befindet sich dann unter der Wirkung zweier Strahlen, deren Richtungen  $pA$ ,  $p, A$  sind und deren Intensitäten wir respective mit  $J$ ,  $J$ , bezeichnen. Diese Intensitäten sind den Längen  $pA$ , und  $p, A$  umgekehrt pro-



proportional, so daſs:  $\frac{J}{J_1} = \frac{Ap_1}{Ap}$ . Daraus folgt der Satz:  
*Befindet sich ein elektrischer Pol  $p$  in einer leitenden, isolirten Platte, welche von einer Geraden begränzt ist, so können wir diesen Fall auf den zurückführen, daſs es keine Gränzlinie giebt, d. h. daſs die Platte unendlich groſs ist. Wir brauchen nur auſſer dem Pole  $p$  noch einen Punkt  $p_1$  in Betracht zu ziehen, der sich auſſerhalb der Platte befindet und dem Bilde des Pols  $p$  entspricht.* Wir wollen diesen Satz sogleich auf die Aufgabe von der Stromverzweigung in einer leitenden Platte anwenden. Es sey eine solche Platte nur einerſeits von einer geraden Linie  $mn$  (Fig. 7 Taf. I) begränzt, und zu zwei Punkten dieser Platte  $P$  und  $Q$  respective positiver und negativer Elektroden einer galvanischen Batterie abgeleitet. Da der Punkt  $P$  am Rande der Platte liegt, so fällt das Reflexionsbild  $P'$  mit dem Punkte  $P$  ſelbſt zuſammen. Das Bild des Punktes  $Q$  befindet sich in  $Q'$ . Auf einen Punkt  $a$  der Platte wirken also vier Pole:  $P, P', Q, Q'$ . Die Resultirende der Wirkung aller dieser Pole auf  $+e$  eines beliebigen Punktes  $a$  läſst sich leicht in folgender Weiſe beſtimmen. Durch den Punkt  $a$  ziehe man die Strahlen  $Pa p a Q q, a Q' q'$ , in den Richtungen, in welchen  $+e$  des Punktes  $a$  unter der Wirkung der Pole  $P, P', Q, Q'$ , sich zu bewegen ſtrebt. Von diesen Strahlen theile man die Längen  $af_0, f_0 f, af_1, af_2$ , die den Abſtänden  $aP, aP', aQ, aQ'$  umgekehrt proportional ſind. Diese Längen ſtellen uns nach Gröſſe und Richtung die Kräfte vor, mit welchen die Pole  $P, P', Q, Q'$  auf die  $+e$  des Punktes  $a$  wirken. Ziehen wir  $f_2 s$  gleich und parallel mit  $af_1$ , und  $sF$  gleich und parallel mit  $af$ , so ſtellt die Gerade  $aF$  die Gröſſe und Richtung der resultirenden Kraft vor. Diese Richtung muſs auch die des Stromes ſeyn, da  $-e$  unter der Wirkung derſelben Pole ſich in entgegengesetzter Richtung bewegt. Eine zu der Geraden  $aF$  lothrecht gezogene Gerade  $aN$  muſs die Richtung ohne Strom bezeichnen. In derſelben Weiſe läſst ſich die Stromrichtung in einem beliebigen

Punkte der Platte bestimmen. Um diese Folgen durch Versuche zu bestätigen, habe ich dieselbe Methode angewandt, welche Kirchhoff bei seinen Untersuchungen über denselben Gegenstand benutzte. Ich habe nämlich zu zwei Punkten einer Staniolplatte zwei Elektroden einer galvanischen Batterie abgeleitet und die Enden des Drahtes eines Multipliers in solchen Lagen an die Platte gedrückt, daß der Multiplier keinen Strom anzeigte.

Da die Drahtenden im Abstand von 5<sup>mm</sup> von einander waren, so zeigte die Gerade, welche durch die Berührungspunkte ging, die Richtung ohne Strom, und die zu ihr lothrechte Gerade die Stromrichtung in dem Punkte der Platte, welcher zwischen den Berührungspunkten in gleichen Abständen von denselben lag.

Ich will die Anordnung bei meinen Versuchen näher beschreiben.

Die Empfindlichkeit des Multipliers war so groß, daß ein aus Stahl und Kupfer bestehendes Thermoelement bei der Berührung mit der Hand die Magnetnadel um 50° ablenkte. Die Drahtenden des Multipliers wurden federförmig gebogen, wie es die Fig. 8 Taf. I zeigt, und mit Siegellack an einen Glasstreifen gekittet und zwar so, daß die Endpunkte an den Rand des Streifens drückten. Dadurch konnte ich die Richtung ohne Strom sehr genau bestimmen. Die Staniolplatte 700<sup>mm</sup> lang und 520<sup>mm</sup> breit wurde auf eine Marmorplatte gelegt. Die Polenden der Batterie wurden an zwei dreieckige Platten von Ebonit befestigt und mit Hülfe von Gewichten an die Staniolplatte gedrückt, wie es die Fig. 9 Taf. I darstellt. Die Pole und die zu untersuchenden Punkte waren auf der Staniolplatte so vertheilt wie es die Fig. 12 Taf. I darstellt. *MN* ist der mittlere Theil des längeren Randes meiner Staniolplatte, *P* die genaue Lage des positiven, *Q* die des negativen Pols der Batterie. *I*, *II*, *III* sind die Punkte, in welchen die Stromrichtung zu bestimmen war. *Ia*, *Iib*, *IIIc* sind die Richtungen, welche den resultirenden Kräften entsprechen, die in oben erklärter Weise construirt worden

sind.  $IA$ ,  $IIB$ ,  $IIIC$  sind die zu ihnen lothrecht gezogenen Geraden, welche also die theoretischen Richtungen ohne Strom darstellen. Als ich den Rand des Glasstreifens Fig. 8 Taf. I in der Richtung einer dieser Geraden auf die Staniolplatte gelegt hatte, so daß der zu untersuchende Punkt sich zwischen den Drahtenden  $x$ ,  $y$  befand, zeigte der Galvanometer keinen Strom an. Es genügte aber den Rand des Glasstreifens nur um  $1^\circ$  von der theoretischen Richtung zu entfernen, um eine bedeutende Ablenkung der Magnetnadel zu erhalten. Aus anderen Versuchen, welche ich hier nicht anführe, da sie auf demselben Wege und mit demselben Erfolge ausgeführt worden sind, obgleich die Vertheilung der Pole und die relative Lage der zu untersuchenden Punkte verschieden war, fiel in allen Fällen die experimentell gefundene Stromrichtung vollständig mit der Richtung zusammen, welche sich nach dem obenerwähnten Princip der Zurückwerfung der Strahlen construiren läßt. Der Unterschied zwischen beiden Richtungen überschritt in keinem Falle den Winkel von  $1^\circ$ , was den unvermeidlichen Fehlern zuzuschreiben ist.

Daraus schliesse ich, daß die von mir gebrauchte Methode, die Stromrichtung in einer begränzten Platte geometrisch zu bestimmen, zu richtigen Resultaten führt. Es bleibt jetzt zu untersuchen, wie sich die elektrischen Strahlen verhalten, wenn sie zwei Mal reflectirt werden. Zuerst setze ich voraus, daß diese Strahlen auch bei vielfacher Reflexion demselben Gesetze folgen, wie die Lichtstrahlen.

Aus dieser Voraussetzung läßt sich eine Folge herleiten, welche mit Hülfe des Versuchs leicht zu prüfen ist. Nehmen wir eine Staniolplatte Fig. 10 Taf. I, welche von den Geraden  $AB$  und  $AC$  begränzt ist, in allen anderen Richtungen aber sich unbestimmt erstreckt. Wenn wir auf der Halbirungslinie des Winkels  $BAC$  einen Pol  $P$  setzen, so werden die von ihm ausgehenden Strahlen vielfach reflectirt, erstens vom Rande  $AB$ , dann von  $AC$ , dann wieder von  $AB$  usw. Dadurch muß eine Menge von Bild-

punkten entstehen, die desto grösser wird, je kleiner der Winkel  $BAC$ . Fig. 11 Taf. I stellt die Lage dieser Bildpunkte, wenn der Winkel  $BAC$  gleich  $72^\circ$  ist. In diesem Falle liegen diese Punkte und der Pol selbst in den Scheiteln eines regulären Fünfecks. Liegt der andere Pol im Punkte  $A$ , so fallen alle seine Bildpunkte mit ihm zusammen. Berühren wir also die Staniolplatte in den Punkten  $A$  und  $B$  mit den Elektroden einer galvanischen Kette, so müssen wir die Wirkung aller zehn Pole  $P, P', P'', P''', P''', Q, Q', Q'', Q''', Q''''$  in Betracht ziehen, wenn wir die Richtung der resultirenden Kraft in einem beliebigen Punkt  $a$  der Platte bestimmen wollen, wobei die Construction dieser Richtung in derselben Weise auszuführen ist, wie ich es oben beschrieben habe. Ich ziehe nämlich durch den Punkt  $a$  die Strahlen  $Pa p, P'a p'$  usw.,  $aA, A A'$  usw. und lege auf diese Richtungen vom Punkte  $a$  die Längen  $ab$ , welche den Abständen  $Pa, P'a$  usw. umgekehrt proportional sind. Diese Längen stellen die Kräfte dar, mit welchen die  $+e$  des Punktes  $a$  bewegt wird.

Die Resultirende aller dieser Kräfte muls mit der Stromrichtung im Punkte  $a$  zusammenfallen. Diese Folgerung habe ich auch nach der obenbeschriebenen Methode experimentell geprüft und die Theorie in vollständiger Uebereinstimmung mit dem Versuch gefunden. Ich führe hier nicht die detaillirte Beschreibung dieser Versuche an, da sie von einem Jeden leicht zu verificiren sind, der nur im Besitz einer Staniolplatte, eines galvanischen Elements und eines Multipliers ist.

Bei allen diesen Versuchen muls man aber eine Vorsicht nicht aufser Acht lassen. Da eine jede Platte nicht einen Rand sondern mehrere hat, und die elektrischen Pole sich an jedem Rande reflectiren, so entsteht eine grosse Anzahl von wirkenden Punkten, und die Aufgabe wird dadurch sehr verwickelt. Ist aber die Platte ziemlich gross, so können wir die Stellung der Pole und der zu untersuchenden Punkte so nahe an einen oder an zwei



Ränder, und zugleich so fern von den übrigen wählen, daß die Wirkung der Reflexionspole, welche von den letzteren entsteht, zu vernachlässigen ist. Darin kann man sich in folgender Weise überzeugen. Man bestimme mit Hülfe des Multiplicators die Stromrichtung in einem Punkte  $a$  einer Platte. Man schneidet ein Stück der Platte in der Nähe eines Randes  $B a b$  ab; bleibt dabei die Stromrichtung im Punkte  $a$  dieselbe, so ist das Reflexionsbild des Randes  $B$  ohne Einfluß auf den Punkt  $A$ .

Ich will jetzt die Folgerungen zusammenfassen, welche sich aus meinen Untersuchungen ziehen lassen.

1. Befindet sich ein elektrischer Pol in einer sehr dünnen leitenden isolirten Platte, so ist die Intensität der Wirkung der von ihm ausgehenden Strahlen der Länge der Strahlen umgekehrt proportional.

2. Fallen die Strahlen auf einen geradlinigen Rand der Platte, so werden sie zurückgeworfen, so daß der Einfallswinkel dem Reflexionswinkel gleich ist.

3. Fallen die schon einmal reflectirten Strahlen auf einen anderen Rand, so werden sie nach demselben Gesetze zurückgeworfen.

4. Die Intensität der Strahlen, welche einmal oder mehrmals reflectirt wurden, läßt sich in denselben Einheiten messen, wie die Intensität der Strahlen, welche keine Reflexion erlitten. Bei der Reflexion sind also keine Verluste der Intensität zu bemerken.

5. Das Reflexionsbild eines positiven Pols wirkt wie ein positiver Pol. Das Zeichen des Strahles wird also durch die Reflexion nicht geändert.

Obgleich aus diesen Sätzen eine Analogie zwischen den elektrischen- und Lichterscheinungen folgt, so will ich mich doch jeder vorzeitigen Speculation enthalten und ziehe vor, erst zu untersuchen, wie sich die elektrischen Strahlen verhalten, wenn sie von einer krummen Linie zurückgeworfen werden.

Die Resultate dieser Untersuchung werden den Inhalt meiner nächsten Abhandlung bilden.



VII. *Ueber die Natur der Elektrizität;  
von Hrn. E. Edlund* <sup>1)</sup>.

(Der Stockholmer Akademie am 10. Mai 1871 vorgelegt.)

Erster Theil.

**M**an nahm ehemals an, die Wärme bestehe aus einer zarten und unwägbaren Materie, die, von der Wärmequelle fortgeschleudert, den sie aufnehmenden Körper erwärme und je nach ihrer größeren oder geringeren Menge den Temperaturgrad desselben bedinge. Nach einer ähnlichen Theorie besteht das Licht auch aus einer imponderablen Materie derselben Art. Um die magnetischen Erscheinungen zu erklären, nahm man eine neue Materie, das magnetische Fluidum, zu Hülfe, und für die elektrischen Erscheinungen mußte man abermals ein Fluidum creiren, das, wie das magnetische, aus zwei besonderen Arten bestehe. In Betreff des Lichtes und der Wärme ist es später bewiesen, daß diese Erscheinungen Oscillationen sind, sey es der kleinsten Theilchen der Substanz oder des Aethers, jener zarten und elastischen Materie, die in der ganzen Natur verbreitet ist und selbst in den Theilen des Raumes, welche von keiner anderen Substanz eingenommen werden. Seit der Entdeckung des Diamagnetismus können die dahin gehörigen Erscheinungen nicht mehr durch magnetische Fluida erklärt werden, während sich der elektrische Ursprung mittelst der Ampère'schen Theorie feststellen läßt. Die beiden elektrischen Fluida sind also die einzigen, die bis jetzt unter theoretischem Gesichtspunkt als nothwendig betrachtet werden. Wir wollen versuchen, in dieser Arbeit zu zeigen, daß sich die elektrischen Erscheinungen, die statischen wie die dynamischen, mit Hülfe eines einzigen Fluidums erklären lassen, welches

1) Auf Wunsch des Hrn. Verfassers aus dem *Archive des sciences de la Bibliothèque universelle* 1872 Mars et Avril, übersetzt.

aller Wahrscheinlichkeit nach nichts anderes ist als der Aether <sup>1)</sup>).

- 1) Wir nehmen uns die Freiheit, einem Vortrage, mit welchem der Baron F. v. Wrede im Jahre 1847 das Präsidium der Königl. Akademie der Wissenschaften niederlegte, die folgenden Zeilen über die Wichtigkeit des Aethers zu entlehnen.

„Man kann eben so wenig annehmen, daß eine den unendlichen Raum erfüllende Materie, die so eigenthümliche und merkwürdige Eigenschaften besitzt wie die, welche wir dem Aether beizulegen gezwungen sind, von der Vorsehung allein zur Fortpflanzung des Lichtes bestimmt worden, als man voraussetzen kann, daß die Luft ausschließlich zur Fortpflanzung des Schalles da sey. Die so geringe Dichtigkeit des Aethers ist bewiesen durch seinen ganz unvorstellbaren Widerstand gegen die Planeten, die sich darin ohne Hinderniß bewegen. Die Kometen dagegen, die ihrerseits eine ungemein geringe Dichtigkeit besitzen und sich in gewissen Theilen ihrer Bahnen mit einer sehr großen Geschwindigkeit bewegen, scheinen einen merklichen Widerstand vom Aether zu erleiden. Wenn sich dieses bestätigt, wird die Existenz des Aethers, als einer mit Trägheit begabten Materie, auf einem zweiten Wege festgestellt. Die ungeheure Schnelligkeit, mit welcher das Licht sich fortpflanzt, zeigt uns andererseits, daß die Aether-Materie eine im Vergleich zu ihrer Dichtigkeit außerordentliche Elasticität besitzen muß. Von allen Substanzen innerhalb des Bereichs unserer Erfahrung ist das Eisen die meist elastische und der Wasserstoff, der ungefähr vierzehn Male leichter ist als die atmosphärische Luft, die leichteste. Denke man sich nun eine Materie von gleicher Dichtigkeit wie die des Wasserstoffs, verdünnt mittelst einer gewöhnlichen Luftpumpe so weit es möglich ist, z. B. bis zum Druck von 1 Millimeter, und deren Elasticität der des Eisens gleich wäre; eine hypothetische Materie von dieser Natur würde den Schall oder jede andere Vibrationsbewegung mit einer Geschwindigkeit von 8000 Myriametern in der Secunde fortpflanzen. Wie ungeheuer diese Geschwindigkeit auch ist, so macht sie doch nur etwa ein Fünftel von der des Lichtes aus, und folglich müßte der Elasticitätsmodulus, ausgedrückt in Längenmaass, beim Aether ungefähr 25mal größer seyn als bei der hier zum Vergleich aufgestellten hypothetischen Materie. Betrachtet man den Aether als ein Gas und denkt man sich die Möglichkeit eines Vacuums in demselben, so würde die Geschwindigkeit, mit welcher der Aether sich in dasselbe stürzen würde, auf 64000 Myriameter in der Secunde steigen, und wie niedrig man auch seine Dichtigkeit veranschlagen möge, so würden doch, mit dieser Geschwindigkeit, seine mechanischen Effecte auffallend und heftig seyn. Es ist also an sich sehr wahrscheinlich daß der Aether eine der wichtigsten Rollen bei fast allen Natur-Erscheinungen spiele.“

Wir nehmen das Daseyn einer zarten, im höchsten Grade elastischen Materie an, die im ganzen Weltall verbreitet ist, und zwar nicht bloß im Vacuum, sondern auch in den Theilen des von der wägbaren Substanz eingenommenen Raumes. Ebenso nehmen wir an, daß zwei *in distans* befindliche Aethermolecüle einander längs der Verbindungslinie abstossen, im umgekehrten Verhältniß der Quadrate der Abstände. Der elektrische Aether ähnelt also im höchsten Grade einem gewöhnlichen Gase. In Betreff der Beziehungen des Aethers zu der übrigen Materie haben wir nur eine einzige Annahme zu machen nöthig, nämlich die, daß in den Körpern, welche wir gute Elektrizitätsleiter nennen, der in ihnen enthaltene Aether oder wenigstens ein Theil desselben sich leicht von einem Punkt zum anderen verschiebe. Wir setzen auch voraus, daß, wie bei einem gewöhnlichen Gase, die Molecüle des

Wir erlauben uns hier auch die folgenden Worte aus dem Schluß von Lamé's berühmten Werke: *Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides*, Paris 1852, herzusetzen.

Das Daseyn des Aetherfluidums ist unwiderleglich bewiesen durch die Fortpflanzung des Lichts in den planetarischen Räumen, durch die so einfache und vollständige Erklärung der Diffractionsphänomene in der Wellentheorie, und, wie wir gesehen haben, beweisen die Gesetze der Doppelbrechung mit nicht geringerer Sicherheit, daß der Aether in allen durchsichtigen Mitteln vorhanden ist. Die wägbare Substanz ist also nicht isolirt im Weltall, vielmehr schwimmen ihre Theilchen inmitten eines Fluidums. Wenn dieses Fluidum auch nicht die alleinige Ursache aller beobachtbaren Thatsachen ist, so muß es wenigstens sie modificiren, sie fortpflanzen und ihre Gesetze compliciren. Ohne Annahme dieses Agens, dessen Gegenwart unvermeidlich ist, ist es also nicht mehr möglich zu einer vollständigen und rationellen Erklärung der Erscheinungen in der physischen Natur zu gelangen. Man darf nicht bezweifeln, daß diese Annahme, verständig durchgeführt, das Geheimniß oder die wahre Ursache derjenigen Effecte finden wird, welche man dem Wärmestoff, der Elektrizität, dem Magnetismus, der allgemeinen Anziehung, der Cohäsion und den chemischen Anziehungen zuschreibt; denn alle diese mysteriösen und unbegreiflichen Wesen sind im Grunde nur coordinirte Hypothesen, die bei unserer gegenwärtigen Unwissenheit ohne Zweifel nützlich sind, aber doch durch die Fortschritte der wahren Wissenschaft zuletzt entfernt werden.

elektrischen Aethers sich leicht bewegen, d. h. durch die geringste Kraft verschoben werden können. Wenn der Aether sich in einem materiellen Nichtleiter der Elektrizität befindet, so ist diese Beweglichkeit gehemmt und sie hängt ab von der der Molecüle des materiellen Körpers, welcher die Elektrizität enthält. Ist der nicht leitende materielle Körper ein Gas oder eine Flüssigkeit von vollkommener Liquidität, so bewahren die Aethertheilchen ihre Beweglichkeit und sie bewegen sich dann mit den Theilchen des Gases oder der Flüssigkeit. Aus dieser Beweglichkeit der Aethermolecüle folgt nothwendig, daß der hydrostatische Druck gleich seyn muß in allen Richtungen wie bei den Flüssigkeiten und gewöhnlichen Gasen. Man kann also auf den Aether den Archimedischen Satz anwenden, daß ein in eine Flüssigkeit gebrachter Körper soviel an Gewicht verliert als das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit beträgt, obwohl hier natürlich nicht von der Schwere die Rede seyn kann, sondern nur von der Abstossung zwischen den Aethermolecülen. Ein großes Licht auf die Anwendung dieses Principis auf die uns beschäftigende Aufgabe werfen einige der wohl bekannten diamagnetischen Versuche Plücker's. Er fand, daß ein magnetischer Körper von geringerer Magnetkraft als die Flüssigkeit, in welcher er aufgehängt war, abgestossen wurde von den Magnetpolen, und daß ein diamagnetischer Körper, aufgehängt in einer magnetischen Flüssigkeit, stärker abgestossen wurde von denselben Polen als wenn er sich in einer weniger magnetischen flüssigen oder gasigen Substanz befand <sup>1)</sup>.

Ein Aethermolecül ist in Ruhe, wenn es von allen Seiten gleich stark abgestossen wird. Ein materieller Körper kann sich durch den Effect einer elektrischen Action nicht bewegen, wenn der darin enthaltene Aether von allen Seiten gleich stark abgestossen wird. Ist die Abstossung an der einen Seite geringer als an der anderen, so muß der Körper, wenn er frei ist, sich nach der durch die Resultante

1) Pogg. Ann. Bd. 77 S. 578.



der Repulsivkräfte bestimmten Seite bewegen. Will man die Bewegung, die ein Körper *B* durch die Nähe eines anderen Körpers *A* erlangt, bestimmen, so kann man, ohne Einschränkung der Lösung des Problems, *A* als fest und unbeweglich und bloß *B* als frei betrachten.

Man muß dann folgende Umstände in Betracht ziehen.

1. Die directe Wirkung zwischen dem Aether von *A* und dem von *B*.

2. Die Wirkung, welche das ganze umgebende Mittel, mit Ausnahme des Aethers in *A*, auf den Aether in *B* ausübt.

3. Die Wirkung des Aethers von *A* auf den Aether, welcher, wenn man *B* entfernte, sich in dem nun von *B* eingenommenen Raum befände.

4. Die Wirkung des ganzen umgebenden Mittels, mit Ausnahme des von *A* eingenommenen Raumes, auf den Aether, welcher, im Fall man *B* entfernt hätte, sich in dem Raum befände, den *B* zuletzt einnimmt.

Auf solche Weise hat man offenbar alle wirksamen Ursachen in Betracht gezogen. Die beiden ersten Fälle beziehen sich auf den Effect der ganzen umgebenden Aethermasse auf den Aether von *B*. Die beiden letzten dagegen drücken denselben Effect auf denjenigen Aether aus, welcher sich an dem jetzt von *B* eingenommenen Raum befände, wenn man *B* entfernt hätte. Nimmt man nun die algebraische Summe der beiden ersten Fälle, und subtrahirt man davon die Summe der beiden letzten, so erhält man, conform dem Archimedischen Princip, den Ausdruck der für *B* geschaffenen Bewegung. Dies wird einleuchtend durch die Anwendungen, welche wir sogleich davon machen werden.

## 2. Die elektrostatischen Anziehungen und Abstofsungen.

Wir nehmen an, daß ein z. B. mit positiver Elektrizität beladener Körper mehr Aether als im normalen Zustand enthalte, und daß die Aethermenge eines negativ elektrischen Körpers geringer sey als im normalen Zustand.



Vielleicht könnte man das Gegentheil annehmen, aber mehre elektrische Erscheinungen scheinen anzuzeigen daß die obige Hypothese die richtige sey.

Nennen wir nun  $a$  die Aethermenge, welche die Körper  $A$  und  $B$  im normalen Zustand enthalten, betrachten zuvörderst den Fall, wo beide positiv sind,  $A$  den Ueberschuß  $b$ , und  $B$  den Ueberschuß  $b_1$  besitze. Wenn der Abstand  $r$  zwischen beiden Körpern hinreichend groß ist gegen das Volum derselben, kann die directe Abstofsung zwischen beiden ausgedrückt werden durch

$$- \frac{(a+b)(a+b_1)}{r^2}.$$

Die Wirkung auf  $B$  von dem ganzen umgebenden Mittel, mit Ausnahme des von  $A$  eingenommenen Raums, besitzt offenbar eine Resultante gleich der Abstofsung, welche zwischen  $B$  und dem Aether des von  $A$  eingenommenen Raums stattfindet und eine dieser Abstofsung entgegengesetzte Richtung hat. Dies ist einleuchtend: denn, wenn man  $A$  entfernte, würde die Resultante der von dem ganzen umgebenden Mittel auf  $B$  ausgeübten Abstofsung Null seyn. Die Wirkung auf  $B$  von dem ganzen umgebenden Mittel, mit Ausnahme des von  $A$  eingenommenen Raums, ist folglich dieselbe, wie wenn  $B$  von diesem Raume angezogen würde. Als Ausdruck der im obigen Falle 2 implicirten Wirkung erhält man somit

$$+ \frac{a(a+b_1)}{r^2}$$

wo das  $+$  Zeichen bedeutet, daß diese Wirkung in einer Anziehung längs der Verbindungslinie besteht.

Die im Falle 3 angezeigte Wirkung ist offenbar

$$- \frac{(a+b)a}{r^2}, \text{ und die im Fall 4 } \dots + \frac{a^2}{r^2}.$$

Zieht man die algebraische Summe der beiden letzten Ausdrücke von der algebraischen Summe der beiden ersten ab, so erhält man

$$- \frac{bb_1}{r^2}.$$

Die Abstossung zwischen zwei elektropositiven Körpern ist also proportional dem Product aus beiden Ueberschüssen, dividirt durch das Quadrat des Abstandes.

Betrachten wir nun den Fall, wo die beiden Körper elektronegativ sind, d. h. wo sie weniger Aether als im normalen Zustand enthalten.

Die directe Wirkung zwischen den beiden Körpern

$$\text{(Fall 1) wird also seyn} \quad = - \frac{(a-b)(a-b_1)}{r^2}$$

$$\text{die Wirkung im Falle 2} \quad = + \frac{a(a-b_1)}{r^2}$$

$$\text{" " " " 3} \quad = - \frac{(a-b)a}{r^2}$$

$$\text{" " " " 4} \quad = + \frac{a^2}{r^2}.$$

Wenn man von der Summe der beiden ersten Ausdrücke die Summe der beiden letzten abzieht, erhält man als Wirkung in diesem Fall den Ausdruck  $-\frac{bb_1}{r^2}$ .

Mithin stoßen die beiden Körper einander ab proportional dem Producte aus beiden Unterschüssen und umgekehrt wie das Quadrat des Abstandes.

Nehmen wir endlich an,  $A$  sey elektropositiv und  $B$  elektronegativ,  $b$  sey der Ueberschuß von  $A$ , und  $b_1$  der Unterschuß von  $B$ . Die vier Fälle werden geben:

$$\text{No. 1} \quad = - \frac{(a+b)(a-b_1)}{r^2}$$

$$\text{No. 2} \quad = + \frac{a(a-b_1)}{r^2}$$

$$\text{No. 3} \quad = - \frac{(a+b)a}{r^2}$$

$$\text{No. 4} \quad = + \frac{a^2}{r^2}.$$

Daraus erhält man durch dasselbe Verfahren wie vorhin als Ausdruck für die Anziehung zwischen beiden Körpern

$$+ \frac{bb_1}{r^2}.$$

Die Anziehung folgt also hier dem bekannten Gesetze.

Gesetzt nun ein Körper  $A$  mit Ueberschuß an Aether wirke auf einen anderen  $B$ , der anfangs im normalen Zustand und ein guter Leiter des Aethers sey. Da  $A$  einen Ueberschuß an Aether besitzt, so wird die Abstossung auf jedes Aethermolecül von  $B$  stärker seyn auf der  $A$  zugewandten Seite als auf alle übrigen. Das Resultat davon wird nothwendig seyn, daß der Aether sich auf  $B$  an der von  $A$  abgewandten Seite anhäuft und somit auf der  $A$  zugewandten Seite ein Unterschufs entsteht.

Wenn dagegen  $A$  einen Unterschufs an Aether besitzt, wird jedes Molecül des Aethers in  $B$  nothwendig von dem umgebenden Mittel stärker abgestossen auf der  $A$  zugewandten Seite als auf jeder anderen. Es bildet sich also hier ein Ueberschuß von Aether, begleitet von einem Unterschufs an der entgegengesetzten Seite.

Es ist klar, daß in diesen beiden Inductionsfällen sich eine Anziehung zwischen beiden Körpern einstellen muß, denn der Abstand zwischen dem Ueberschuß des einen und dem Unterschufs des anderen ist immer kleiner als der Abstand zwischen den beiden Unterschüssen und den beiden Ueberschüssen.

Es ist leicht zu erweisen, daß der Ueberschuß oder Unterschufs an Aether in einem Körper sich an die Oberfläche dieses Körpers begeben muß.

Sey  $A$  ein Körper, der eine gewisse Aethermenge  $a + b$  enthalte, wovon  $b$  der Ueberschuß ist. Klar ist, daß der Aether des umgebenden Raums und die Aethermenge  $a$  in  $A$  sich gegenseitig im Gleichgewicht halten müssen. Aller im umgebenden Raum enthaltene Aether, vereint mit der Aethermenge  $a$  des Körpers  $A$ , kann also keine Wirkung auf ein Molecül des Ueberschusses  $b$  ausüben. In Bezug auf die Vertheilung des Ueberschusses ist es vollkommen dasselbe, wie wenn die ganze umgebende Aethermenge und die Menge  $a$  des Körpers  $A$  nicht vorhanden wären. Der Ueberschuß muß sich also verhalten wie wenn er allein da wäre, und in diesem Fall muß er sich an die Oberfläche begeben, wie Poisson bewiesen hat.

Daß der Unterschufs sich gleichfalls an die Oberfläche begeben müsse, kann folgendermaßen erwiesen werden. Gesetzt zuvor, daß der Körper *A* dieselbe Aethermenge wie im normalen Zustande enthalte. Da alle Abstofsungen sich gegenseitig vernichten oder, anders gesagt, Null zur Resultante haben, so muß also jedes Aethermolecül sich im Gleichgewicht befinden. Es folgt daraus, daß die Resultante der Abstofsungen aller Molecüle des umgebenden Raums gleich seyn muß der Resultante der Abstofsungen der im Körper vorhandenen Aethermolecüle und dieser in Richtung entgegengesetzt wirkend. Allein wir wissen, daß die Aethermolecüle des Körpers sich, vermöge ihrer gegenseitigen Abstofsung, an die Oberfläche desselben zu begeben suchen. Die Resultante der Abstofsungen aller Aethermolecüle des umgebenden Mittels müssen also bestrebt seyn, die Aethermolecüle des Körpers von der Oberfläche nach dem Innern abzustofsen. Gesetzt nun einen Körper, der einen Unterschufs an Aether darbiete d. h. eine geringere Menge desselben als im normalen Zustand beseitze, so wird die Resultante der Abstofsung der äußern Molecüle nothwendig das Uebergewicht haben und folglich die Aethermolecüle des Körpers von der Oberfläche in das Innere treiben. Da nun der Körper eine geringere Aethermenge enthält als im neutralen Zustande, so muß daraus ein Unterschufs an der Oberfläche entstehen.

Auf ähnliche Weise kann man die Condensation des Aethers bei der Ladung einer Leidener Flasche oder Franklin'schen Tafel erklären. Der elektrische Entladungsstrom ist nichts anderes als der Uebergang des Aethers aus dem einen Körper in den anderen <sup>1)</sup>.

- 1) Wie man weiß, hat schon Franklin versucht, die zu seiner Zeit bekannten elektrischen Erscheinungen durch Annahme eines einzigen elektrischen Fluidums zu erklären. Er vermochte indess nicht, die Ursache der Abstofsung zwischen zwei elektro-negativen Körpern nachzuweisen, ohne nicht der wägbaren Substanz Eigenschaften beizulegen, welche sie nicht besitzt. Die Meinung von Franklin und der „Unitarier“ über die Natur der Elektrizität hat aus diesem Grunde der der Dualisten, welche die bis heute angenommene Hypothese

## 3. Die elektro-dynamischen Erscheinungen.

Der galvanische Strom besteht nach uns darin, daß der elektrische Aether sich in der Bahn des Stroms von einem Punkt zum anderen begiebt und daß die Intensität des Stroms aus dem Product der Dichtigkeit des bewegten Aether in seine Geschwindigkeit hervorgeht, oder, anders gesagt, daß sie proportional ist der Aethermenge, die in der Zeiteinheit die Kette durchläuft. Die Aethermasse, welche sich in der geschlossenen Kette befindet, ist gleich groß, der Strom mag existiren oder nicht. Die elektromotorischen Kräfte, aus denen der Strom entspringt,

von zwei Fluidis aufstellten, das Feld räumen müssen. In den letzten Zeiten sind jedoch wiederum einige Versuche gemacht, die elektrischen Erscheinungen als erzeugt durch den Aether oder ein einziges Fluidum zu erklären. Ohne in das Einzelne dieser mehr oder weniger glücklichen Versuche einzugehen, wollen wir nur bemerken, daß sie sich in Betreff der Eigenschaften oder Bewegungen des Aethers auf Prämissen stützen, deren Richtigkeit mit Recht bezweifelt werden kann, und daß überdies die Theorien, in welche sie auslaufen, keineswegs das Siegel der Einfachheit besitzen, welche sie sicher haben würden, wenn sie die reelle Auslegung der Thatsachen wären. Die Lichttheorie setzt voraus, daß der in einem wägbaren Körper befindliche Aether seine Dichtigkeit mit diesem Körper ändere, und daß diese Dichtigkeit dieselbe bleibe, so lange der Körper keine Modification erleide. Man muß demgemäß annehmen, daß die verschiedenen Arten wägbarer Materie eine ungleiche Anziehungskraft auf die Aethermoleküle ausüben. Ein materieller Körper verdichtet in sich den Aether der umgebenden Aethermasse bis die Resultante der Effecte, welche die eigenen Moleküle des Körpers und der in dem Körper enthaltene Ueberschuß an Aether auf ein äußeres Aethermolekül ausüben, Null wird. Bei einem so mit Aether gesättigten Körper ist die Abstossung zwischen seinem Aether-Ueberschuß und einem äußeren Aethermolekül gleich der Anziehung zwischen demselben Aethermolekül und den materiellen Molekülen des Körpers. Wenn man also gezwungen ist, zur Erklärung der Lichtphänomene anzunehmen, daß der Aether vermöge der auf ihn von der Materie ausgeübten Anziehung, einen mit den Körpern veränderlichen Grad von Dichtigkeit besitze, so folgt daraus nicht, daß die Körper aus dieser Ursache gewisse elektrische Eigenschaften zeigen müssen. Wenn man dagegen, die in dem Körper in seinem normalen Zustand enthaltene Aethermenge auf eine oder die andere Weise vermehrt oder vermindert, so beginnen die elektrischen Erscheinungen sich zu zeigen. Es



können keinen Aether erschaffen; ihre Wirkung beschränkt sich darauf, die oscillatorische Bewegung, welche in Gestalt von Wärme schon existirt, in translatorische Bewegung zu verwandeln. Daraus folgt, daß die Wärme verschwinden muß an dem Punkt der Kette, wo die elektromotorische Kraft sich in Thätigkeit befindet, was übrigens die Peltier'schen Phänomene beweisen. Die Entstehung des galvanischen Stroms vereinfacht sich dadurch ungemein; die elektromotorischen Kräfte erschaffen nichts Neues, sondern sie verwandeln bloß eine Art von Bewegung in eine andere. Man kann sie vergleichen mit den gewöhnlichen Maschinen, welche eine Bewegungsart in eine andere verwandeln.

Die zahlreichen Versuche, welche gemacht sind, um die Geschwindigkeit der Elektrizität in Metalldrähten zu bestimmen, haben keine übereinstimmenden Resultate ergeben, und das aus sehr leicht begreiflichen Gründen. Wheatstone und Faraday haben gezeigt, welche wichtige Rolle in dieser Beziehung die Ladung des Leitdrahtes spielt. Vermöge dieses Umstandes kann ein folgender Punkt des Leitdrahts bei Entstehung des Stroms nicht eher Elektrizität aufnehmen als bis die vorangehenden Theile desselben Drahts gesättigt sind. Die Geschwindigkeit der Elektrizität in einem ins Meer versenkten und mit einer isolirenden Hülle umgebenden Leitdraht muß sich also relativ als sehr gering erweisen, denn dieser

folgt jedoch daraus nicht, als unmittelbare Folge, daß die elektrisirten Körper andere optischen Eigenschaften zeigen müssen als im natürlichen Zustand. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts und folglich auch die Wellenlängen hängen nicht ausschließlich von der Dichtigkeit ab, sondern von dem Verhältniß zwischen seiner Elasticität und seiner Dichte. Wenn also die Elasticität des Aethers proportional seiner Dichte zu oder abnimmt, kann bei der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts, bei der Refraction usw. keine Modification eintreten. Die Thatsache, daß gewisse Versuche dieselben optischen Eigenschaften bei den Körpern im elektrischen und im neutralen Zustand erwiesen haben (Pogg. Ann. Bd. CXXIV S. 507), schwächt also keineswegs die Thesis, daß die elektrischen Erscheinungen von dem Aether erzeugt werden.

Draht stellt durch seine isolirende Hülle und das um letztere circulirende Meerwasser einen Condensator-Apparat dar, der eine große Menge von Elektrizität zu condensiren vermag. Die Condensationskraft eines in der Luft isolirten Drahts ist geringer als die eines maritimen Kabels, aber sie hängt in hohem Grade von äußeren Umständen ab, z. B. von der Feuchtigkeit der Luft, von der Aufhängungsart usw. Auch zeigen die Versuche, daß die untergetauchten Drähte die geringste Geschwindigkeit liefern. Demzufolge hat man für die absolute Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektrizität noch keine bestimmten Zahlenwerthe geben können, aber alle Versuche kommen darin überein, daß sie außerordentlich groß ist. Eine Thatsache, in welcher ebenfalls alle bisherigen Versuche übereinstimmen, ist die: daß diese Geschwindigkeit unabhängig ist von der Intensität des Stroms. Versuche, welche in dieser Beziehung mit einem einzigen Draht und unter identischen Umständen gemacht sind, müssen sichere Resultate geben.

Im Verlauf dieser Arbeit werden wir uns einer Thesis bedienen, die unseres Wissens noch nicht aufgestellt worden ist als Princip bei der Erklärung von Natur-Erscheinungen, welche aber, wie uns scheint, dabei eine axiomatische Wahrheit besitzt. Dieß Princip ist: daß Alles was in der äußeren Natur vorgeht oder geschieht, eine gewisse Zeit erfordert. Diese Zeit kann so kurz seyn wie man will, aber niemals Null. Zeit und Raum sind die unumgänglichen Bedingungen zur Existenz der Natur-Erscheinungen. Dies ist eine Wahrheit a priori, bestätigt durch die Erfahrung in dem Maasse als die wissenschaftlichen Methoden zur Messung der Zeit und des Raums sich vervollkommen haben. Man glaubte z. B. ehemals, daß das Licht sich instantan fortpflanze, aber bessere Methoden haben gezeigt, daß dieß nicht der Fall ist. Man kann also vollkommen versichert seyn, daß ein galvanischer Strom nicht sogleich auf seine volle Kraft gelangt, und daß er ebenso einige Zeit zu seinem Verschwinden gebraucht, und

zwar unabhängig von den Extraströmen, welche diese beiden Vorgänge verzögern. Wir müssen also als unge-  
reimt die Thesis verwerfen, nach welcher die Wirkung  
eines materiellen Körpers auf einen andern in gewisser  
Entfernung befindlichen oder die Abstofsung eines Aether-  
molecüls auf ein anderes entferntes, keine Zeit gebrauche,  
um sich von dem ersten Gegenstand zu dem zweiten fort-  
zupflanzen. Diese Zeit kann beliebig kurz seyn, aber sie  
ist vorhanden, selbst wenn sie sich den Beobachtungen  
entzieht. Wenn eine Wirkung zwischen zwei materiellen  
Körpern oder zwei Aethermolecülen anfängt, so gelangt  
sie nicht in einem mathematischen Moment auf ihren durch  
den gegenseitigen Abstand bedingten vollen Werth. Sie  
mufs wachsen von Null bis zu diesem letzten Werth, und  
dazu gebraucht sie eine gewisse Zeit. Ebenso kann eine  
Wirkung nicht verschwinden oder ihren Werth ändern,  
ohne nicht dazu eine gewisse Zeit zu gebrauchen. Die  
oben aufgestellte Thesis: „Alles, was in der äufseren Natur  
vorgeht oder geschieht, erfordert eine gewisse Zeit, kann,  
in Bezug auf ihre Wichtigkeit, verglichen werden mit der,  
welche man als Basis der mechanischen Wärmetheorie an-  
sehen und mit den Worten ausdrücken kann.“ Nichts  
entsteht aus Nichts (*ex nihilo nihil fit*). Die aufgestellte  
Thesis mufs vor allem ihre Anwendung im Gebiete der  
Elektricität finden, da die grofse Fortpflanzungsgeschwin-  
digkeit dieses Phänomens rasche Modificationen in der  
Wirkung hervorruft, welche die Aethermolecüle auf ein-  
ander ausüben. Nach den Bestimmungen der HH. Fizeau  
und Gounelle pflanzt sich die Elektricität in einem Kup-  
ferdraht mit einer Geschwindigkeit von 180 Metern in einer  
Milliontelsecunde fort. Mithin können in diesem kurzen  
Zeit-Bruchtheil zwei Aethermolecüle ihren gegenseitigen  
Abstand um 360 Meter vergrößern oder verringern, und  
ihre Wirkung auf einander modificirt sich demgemäfs.  
Die Frage ist nun: ob diese Modification in der gegen-  
seitigen Wirkung mit einer Geschwindigkeit geschehen  
könne, welche der raschen Veränderung des Abstandes

entspricht. Die elektro-dynamischen Phänomene geben die Antwort auf diese Frage.

Seyen zwei Aethermolecüle  $m$  und  $m'$  um den Abstand  $r$  von einander entfernt. Sind beide in Ruhe, so ist ihre gegenseitige Abstofsung  $\frac{m m'}{r^2}$ . Dagegen giebt der Fall, daß  $m$  sich mit einer constanten Geschwindigkeit nähert oder entfernt, zu andern Verhältnissen Anlaß. Wenn  $m$  sich

zunächst im Punkte  $x$  befindet, um  $r + \Delta r$  von  $m'$  entfernt, darauf sich in der Zeit  $\Delta t$  dem  $m'$  um den Abstand  $\Delta r$

nähert, so nimmt die gegenseitige Abstofsung zu von  $\frac{m m'}{(r + \Delta r)^2}$  auf  $\frac{m m'}{r^2}$ , allein wenn die Annäherung mit einer hinreichenden Geschwindigkeit geschieht, so hat die Abstofsung nicht Zeit dieser Zunahme zu folgen. Die Abstofsung im Punkte  $q$  ist also geringer als die, welche dem Abstände  $r$  entspricht. Diese Abnahme ist, unter gleichen Umständen, eine Function der constanten Geschwindigkeit  $h$ . Man kann also die Abstofsung im Punkte  $q$  ausdrücken durch  $\frac{m m'}{r^2} f(h)$ , wo  $f(h)$  einen Werth kleiner als 1 besitzt. Wenn dagegen  $m$  sich von  $m'$  entfernt mit derselben constanten Geschwindigkeit  $h$ , so durchläuft es während der Zeit  $\Delta r$  den Abstand  $q - x' = \Delta r$ . Die Ab-

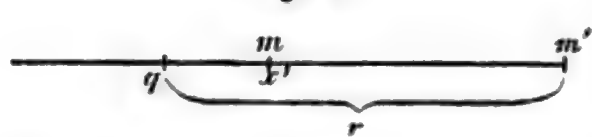
stofsung im Moment, da  $m$  in  $q$  anlangt, muß also größer seyn als die, welche dem Abstand  $r$  entspricht, weil

die Abstofsung nicht verringert werden kann mit der Geschwindigkeit, die der Zunahme des Abstandes entspricht. Man kann also in diesem Fall die Abstofsung ausdrücken durch  $\frac{m m'}{r^2} F(h)$ , wo  $F(h)$  größer ist als 1. Im ersten Fall, wo der Abstand zwischen den Molecülen verringert wird, kann die Geschwindigkeit als negativ betrachtet werden; im zweiten muß sie positiv seyn. Ueber die Natur der

Fig. 1.



Fig. 2.





Functionen  $f(h)$  und  $F(h)$  weiß man im Voraus nichts anderes als daß die erste kleiner und die zweite größer als 1 seyn muß, und daß beide sich der 1 nähern, wenn  $h$  abnimmt. Allein da die Ursachen, welche die Entwicklung der Abstossung bei der Annäherung verzögern oder beschleunigen, denselben Effect auf das Verschwinden bei der Entfernung ausüben, so ist es wahrscheinlich, daß die Formen beider Functionen gleich sind oder daß die Entwicklung der Abstossung gleichem Gesetze wie das Verschwinden derselben folgt, und daß beide durch dieselbe Function der Geschwindigkeit ausgedrückt werden können, wenn man beachtet, daß die letztere negativ ist, in dem Fall, wo die andere positiv ist. Wir haben also für die Abstossung zwischen zwei Aethermolecülen, wenn diese sich mit der constanten Geschwindigkeit  $h$  einander nähern, den Ausdruck  $\frac{m m'}{r^2} F(-h)$ , und wenn der Abstand zwischen ihnen zunimmt, den Ausdruck  $\frac{m m'}{r^2} F(+h)$ , wo die Function  $F$  von der Art ist, daß sie für  $h = 0$  gleich eins wird, daß sie für einen negativen Werth von  $h$  kleiner und für einen positiven größer als 1 ist. Diese Ausdrücke können zweckmässig so geschrieben werden:

$$\frac{m m'}{r^2} (1 + q(-h)) \text{ und } \frac{m m'}{r^2} (1 + q(+h))$$

wo die Function  $q(h)$  eine solche ist, daß sie Null wird, wenn  $h = 0$ , daß sie einen negativen Werth hat, wenn  $h$  negativ, und einen positiven, wenn  $h$  positiv ist.

Das eben Gesagte gilt nur für den Fall, wo die Geschwindigkeit des Näherns oder Entfernens eine constante ist. Wir wollen nun annehmen, daß  $m$  sich  $m'$  nähere, und dabei denselben Weg  $\Delta r$  in derselben Zeit  $\Delta t$  zurücklege wie vorhin, aber mit *abnehmender* Geschwindigkeit, so daß diese Geschwindigkeit größer ist, wenn  $m$  sich näher an  $x$  (Fig. 1) befindet, als wenn es in  $q$  anlangt. Obgleich hier  $m$  denselben Weg in derselben Zeit zurückgelegt, und folglich  $\frac{\Delta r}{\Delta t}$  denselben Werth hat wie im

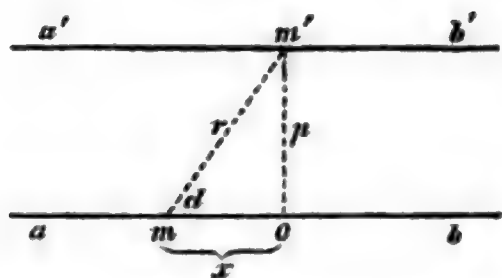


ersten Fall, so kann doch die Abstossung im Punkte  $q$  nicht mehr dieselbe seyn. Das Molecül  $m$  wird rascher bewegt in der Nähe von  $x$  als näher bei  $q$ ; es verweilt also längere Zeit an den Punkten, wo die Abstossungskraft stärker ist, als an denen, wo sie schwächer ist. Das Resultat hievon muß offenbar seyn, daß die Abstossung im Punkte  $q$  stärker ist als wenn die Geschwindigkeit constant gewesen wäre. Die Abstossung hängt also nicht bloß am  $\frac{dr}{dt}$  ab, sondern auch von  $\frac{d^2r}{dt^2}$ . Wenn man nun zur Gränze übergeht, so findet man, daß die Abstossung nicht bloß von der Geschwindigkeit abhängt, sondern auch von der Variation der Geschwindigkeit d. h. von  $\frac{dh}{dt}$ , welche letztere Abhängigkeit die GröÙe der Abstossungskraft in dem besagten Theil vermehrt.

Wenn das Molecül  $m$  sich von  $m'$  entfernt, während die Geschwindigkeit *zunimmt*, aber solchergestalt, daß der fixirte Weg  $dr$  in der fixirten Zeit  $dt$  zurückgelegt wird, so ist die Abstossung in diesem Fall wie in dem vorhergehenden gröÙer als bei einer constanten Geschwindigkeit. Ebenso verweilt hier das Molecül eine gröÙere Zeit an den Punkten, wo die Abstossungskraft gröÙer ist, als an denen, wo sie kleiner ist. Es ist also nothwendig, dem Ausdruck für die GröÙe der Abstossungskraft bei constanter Geschwindigkeit ein von der Variation der Geschwindigkeit abhängiges Glied hinzuzufügen.

Das elektrische Molecül bewegt sich auf seinem Gange mit constanter Geschwindigkeit; und, wie oben gesagt, üben Veränderungen in der Stromstärke keinen Einfluß in dieser Hinsicht aus. Wenn also ein Molecül sich einem andern nähert oder von ihm entfernt, das auf der geraden Linie der Bewegung des ersteren befindlich ist, so kann von einer Veränderung der relativen Geschwindigkeit nicht die Rede seyn. Anders ist es dagegen, wenn eins der Molecüle sich seitwärts der Richtung des andern befindet. Nehmen wir zwei Molecüle  $m$  und  $m'$ , von denen das erste sich auf der Linie  $ab$  bewegt, und das andere  $m'$  in Ruhe

Fig. 3.



ist. Der Abstand zwischen den beiden Molecülen ist dann gleich  $\sqrt{x^2 + p^2}$ , und die relative Geschwindigkeit (d. h. die Geschwindigkeit auf der Verbindungslinie)  $\frac{dr}{dt} = \frac{x}{r} \frac{dx}{dt}$ . Die rela-

tive Geschwindigkeit nimmt also ab in dem Maafse wie  $m$  sich dem Punkte  $o$  nähert, wo sie gleich Null ist. Wenn dagegen der Abstand zwischen den Molecülen zunimmt, nimmt auch gleichzeitig ihre relative Geschwindigkeit zu. Die Variationen der relativen Geschwindigkeit erhält man durch Differentiation des letzten Ausdrucks, was giebt

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{dx^2}{r dt^2} - \frac{x^2}{r^2} \frac{dx^2}{dt^2}$$

oder wenn man den Cosinus des Winkels statt  $\frac{x}{r}$ , und  $h$  statt  $\frac{dx}{dt}$  einführt, erhält man

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{h^2}{r^2} (1 - \cos^2 \vartheta).$$

Die Variation der relativen Geschwindigkeit ist also proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit des Molecüls in der Kette; sie hat ihr Maximum im Punkte  $o$  (Fig. 3) und nimmt ab so wie das Molecül sich entfernt. Durch entsprechende Ersetzungen erhält man als Ausdruck für die relative Geschwindigkeit  $\frac{dr}{dt} = \cos \vartheta h$ .

Wenn das Molecül  $m$  sich mit einer constanten Geschwindigkeit auf der Linie  $a b$  (Fig. 3) bewegt, in welchem Falle seine relative Geschwindigkeit in Bezug auf das feste Molecül  $m'$  variirt, so ist die Abstossung zwischen zwei Molecülen für einen bestimmten Abstand  $r$ , nach dem Vorhergehenden, gröfser als wenn die relative Geschwindigkeit constant wäre. Dies ist der Fall,  $m$  mag sich vom Punkte  $o$  entfernen oder sich ihm nähern. Dem Ausdruck für die Abstossung der beiden Molecüle im Fall der Constanz ihrer relativen Geschwindigkeit muß man also ein Glied hinzufügen, welches eine Function der Variation

der Geschwindigkeit ist. Wir bezeichnen diese Function durch  $\psi \left( \frac{h^2}{r^2} (1 - \cos^2 \vartheta) \right)$ . Was wir im Voraus von der Function  $\psi$  wissen, ist: daß sie Null seyn muß, wenn  $\cos \vartheta = 1$ , da in diesem Fall das Molecül  $m$  sich auf der Verbindungslinie von  $m$  und  $m'$  bewegt und folglich die relative Geschwindigkeit der beiden Molecüle constant ist. Ueberdies wissen wir, daß der Werth von  $\psi$  *immer positiv* ist, es mag  $m$  sich  $m'$  nähern oder von ihm entfernen. Uebrigens ist zu bemerken, daß der Werth der Function nicht allein von der GröÙe der Variation  $\frac{h^2}{r^2} (1 - \cos^2 \vartheta)$  abhängen kann, sondern auch von dem Abstand  $r$  zwischen den Molecülen, und daß folglich  $r$  unter das Zeichen der Function eintreten kann zur selben Zeit als dieselbe Variable in den Ausdruck für die GröÙe der Variation eintritt.

Der vollständige Ausdruck für die Abstosung zweier Aethermolecüle  $m$  und  $m'$ , von denen das letztere fest ist, und das erstere  $m$  sich mit der constanten Geschwindigkeit  $h$  auf einer Linie bewegt, die mit der Verbindungslinie den scharfen Winkel  $\vartheta$  bildet, wird also seyn

für den Fall, daß  $m$  sich  $m'$  nähere

$$= \frac{m m'}{r^2} \left[ 1 + q(-h \cdot \cos \vartheta) + \psi \left( \frac{h^2}{r^2} (1 - \cos^2 \vartheta) \right) \right] \quad (1),$$

für den Fall, daß  $m$  sich von  $m'$  entfernt

$$= \frac{m m'}{r^2} \left[ 1 + q(+h \cdot \cos \vartheta) + \psi \left( \frac{h^2}{r^2} (1 - \cos^2 \vartheta) \right) \right] \quad (2).$$

Wir wollen das Gesagte zunächst anwenden auf den Fall wo die beiden Molecüle  $m$  und  $m'$  sich mit constanter und gleicher Geschwindigkeit in derselben Richtung auf zwei einander parallelen Linien bewegen (Figur 3).

Nach den von W. Weber<sup>1)</sup> aufgestellten Principien nehmen wir an, daß der Effect der gegenseitigen Wirkung zwischen zwei Aethermolecülen sich gänzlich den Ketten mittheile, in welcher sie sich bewegen. Bloß die Bewegungen der Ketten können in der gegenseitigen Wirkung zweier Ströme beobachtet werden, und die auf Grund-

1) Abhandlungen über elektrodynamische Maafsbestimmungen. S. 309.

lage von Beobachtungen errichteten empirischen Formeln beziehen sich auf diese Bewegungen. Wenn man nun die Veränderung finden will, welche in dem Abstand zwischen zwei Elementen der Kette durch die gegenseitige Wirkung der Aethermolecüle erzeugt wird, so kann man eins der Elemente als fest, und das andere als frei betrachten. Im vorliegenden Fall nehmen wir an, daß dasjenige Element der Kette, in welchem sich  $m'$  bewegt, frei sey, und dasjenige, zu welchem  $m$  gehört, unbeweglich sey. Wenn das Molecül  $m'$  allein in Bewegung wäre in der ganzen Aethermasse, so kann man nicht auf gleiche Weise wie bei seiner Ruhe annehmen, daß die auf es von der ganzen umgebenden Aethermasse ausgeübten Abstofsungen sich gegenseitig annulliren. Diese Abstofsungen können vielmehr eine Resultante  $S$  haben, die nicht Null ist. Die Abstofsung, welche die ganze umgebende Aethermasse, mit Ausnahme von  $m$ , auf das sich bewegende Molecül  $m'$  ausübt, muß also erhalten werden, wenn man von  $S$  die Abstofsung zwischen  $m$  und  $m'$  abzieht, oder, was auf dasselbe hinausläuft, die letztere Abstofsung genommen mit entgegengesetztem Zeichen zu  $S$  addirt. Es handelt sich nun darum, die Bewegung zu finden, welche dem Molecüle  $m'$  oder vielmehr dem Element der Kette, worin sich  $m'$  bewegt, durch die Bewegung des Molecüls  $m$  eingeprägt wird.

Wie bei den elektrostatischen Erscheinungen haben wir folgende vier Umstände in Betracht zu ziehen: 1) die directe gegenseitige Wirkung zweier Aethermolecüle; 2) die Differenz zwischen der Wirkung, welche die *Gesamtheit* der umgebenden Aethermasse auf  $m'$  ausübt, wenn  $m$  als ruhend gedacht wird, und der Wirkung, welche der gesammte umgebende Aether, *mit Ausnahme des von  $m$* , auf dasselbe Molecül  $m'$  ausübt; 3) die Wirkung von  $m$  auf den von  $m'$  eingenommenen Raum; und 4) die Wirkung der ganzen Quantität des umgebenden Aethers mit Ausnahme von  $m$  auf denselben Raum. Die unter No. 2 angegebene Differenz ist offenbar gleich der Abstofsung,

genommen mit entgegengesetztem Zeichen, zwischen dem als unbeweglich gedachten Molecül  $m$  und dem Molecül  $m'$ ; und die unter No. 4 aufgeführte Wirkung ist identisch mit der Abstofsung, genommen mit entgegengesetztem Zeichen, zwischen dem als unbeweglich gedachten  $m$  und dem in Rede stehenden Raum. Addirt man die in den beiden ersten Fällen vorgesehenen Wirkungen auf  $m'$  und subtrahirt davon die entsprechende Summe der beiden letzteren, so erhält man, conform dem Archimedischen Princip, die gesuchte Wirkung auf  $m'$  oder ein Element der Kette, worin sich  $m'$  bewegt.

Um die Richtigkeit des obigen Verfahrens klarer einzusehen, stelle man die Aufgabe folgendermafsen. Warum es sich handelt, ist: die Bewegung zu finden, welche das Molecül  $m'$  oder vielmehr das Element der Kette, worin sich  $m'$  befindet, annimmt, wenn das Molecül  $m$  in Bewegung gesetzt wird. Nun hängt die gesuchte Bewegung des Elements der Kette von  $m'$  offenbar ab von der Modification, die in der Abstofsung zwischen  $m'$  und  $m$  herbeigeführt wird durch den Umstand, dafs letzteres in Bewegung gesetzt worden ist. Man erhält also den Ausdruck für die gesuchte Bewegung, wenn man von der Abstofsung zwischen den Molecülen  $m'$  und  $m$ , falls letzteres in Bewegung gedacht wird, die Abstofsung zwischen denselben Molecülen subtrahirt, falls das Molecül  $m$  als in Ruhe betrachtet wird. Der so erhaltene Rest ist in Wirklichkeit nichts anderes als die Summe der beiden ersten oben angezeigten Fälle. Auf analoge Weise erhält man die Effecte der Abstofsung, auf welche sich die beiden letzten Fälle beziehen. Es ist nun leicht, den algebraischen Ausdruck für die gegenseitige Wirkung zweier Strom-Elemente zu finden. Setzen wir, dafs zwei Molecüle  $m$  und  $m'$  sich auf parallelen Linien in derselben Richtung z. B. gegen  $b$  und  $b'$  bewegen; ihr gegenseitiger Abstand wird sich nicht verändern, sobald sie sich mit derselben Geschwindigkeit bewegen. Ihre directe gegenseitige Wirkung wird demnach dieselbe seyn, wie wenn sie beide in Ruhe wären.



Man hat also für die Wirkung, die sich auf den Fall No. 1 bezieht:

$$- \frac{m m'}{r^2}.$$

Da  $m'$  sich von  $m$  entfernt, wenn letzteres als in Ruhe gedacht wird, so hat man für den Fall No. 2

$$+ \frac{m m'}{r^2} \left[ 1 + \varphi(+h \cos \vartheta) + \psi\left(\frac{h^2}{r^2}(1 - \cos^2 \vartheta)\right) \right].$$

Für den Fall No. 3, wo  $m$  sich dem von  $m'$  eingenommenen Raume nähert, erhält man

$$- \frac{m m'}{r^2} \left[ 1 + \varphi(-h \cos \vartheta) + \psi\left(\frac{h^2}{r^2}(1 - \cos^2 \vartheta)\right) \right].$$

Für No. 4 hat man endlich:

$$+ \frac{m m'}{r^2}.$$

Wenn man nun die Summe der beiden letzten Ausdrücke von der Summe der beiden ersten abzieht, erhält man als definitives Resultat

$$+ \frac{m m'}{r^2} \left[ \varphi(+h \cos \vartheta) + \varphi(-h \cos \vartheta) + 2 \psi\left(\frac{h^2}{r^2}(1 - \cos^2 \vartheta)\right) \right] \quad (3).$$

Dies ist der theoretische Ausdruck des gegenseitigen Einflusses zweier Strom-Elemente, die sich auf parallelen Linien in gleicher Richtung bewegen.

Macht man in der Formel (3)  $\cos \vartheta$  gleich Null, d. h. nimmt man an, die Verbindungslinie zwischen zwei Strom-Elementen bilde einen rechten Winkel mit der Richtlinie der Ströme, so wird die Function  $\varphi$ , wie man gesehen, gleich Null. Für diesen Fall hat man also:

$$+ \frac{m m'}{r^2} \cdot 2 \psi\left(\frac{h^2}{r^2}\right) \quad (4).$$

Nun ist nach dem Vorhergehenden die Function  $\psi$  immer positiv. Es folgt also aus diesem Satze, daß die Strom-Elemente sich gegenseitig anziehen, wie es die Erfahrung beweist.

Wir wollen jetzt das theoretische Resultat mit der Erfahrung vergleichen, und zu dem Ende die Functionen  $\varphi$  und  $\psi$  bestimmen.

Bekanntlich hat Ampère die gegenseitige Einwirkung zweier Strom-Elemente auf experimentellem Wege bestimmt, und W. Weber hat durch sehr genaue Versuche die Richtigkeit der Resultate des französischen Physikers bestätigt. Wenn für den Fall des Parallelismus der Strom-Elemente,  $r$  ihren Abstand bezeichnet, und  $\vartheta$  den Winkel, den eins von ihnen mit ihrer Verbindungslinie bildet, so ist die Ampère'sche Formel:

$$+ \frac{k i i'}{r^2} (1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta) ds ds' \quad (5)$$

worin  $i$  und  $i'$  die Intensitäten der beiden Ströme,  $ds$  und  $ds'$  die beiden Strom-Elemente und  $k$  eine Constante. So lange dieser Ausdruck positiv ist, findet zwischen den Strom-Elementen längs ihrer Verbindungslinie Anziehung statt. Haben die beiden Ströme gleiche Richtung und folglich gleiches Zeichen, ziehen die Elemente sich gegenseitig an, so lange das Glied  $\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta < 1$ . Gehen sie aber umgekehrt gegen einander, haben sie also entgegengesetzte Zeichen, so findet bis zu dieser Gränze eine Abstoßung statt. Bezeichnen nun  $\mu$  und  $\mu'$  die Elektrizitätsmengen auf der Längeneinheit beider Ketten, so hat man  $\mu h = i$  und  $\mu' h = i'$ , wo  $h$  die Geschwindigkeit des Stroms bedeutet. Nun entsprechen  $\mu ds$  und  $\mu' ds'$  dem, was in der theoretischen Formel mit  $m$  und  $m'$  bezeichnet ist. Die Ampère'sche Formel kann also unter der Form geschrieben werden:

$$+ \frac{k m m' h^2}{r^2} (1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta) \quad (6)$$

Macht man  $\cos \vartheta$  gleich Null, so erhält man durch Vergleich mit der Formel (4)

$$2 \psi \left( \frac{h^2}{r} \right) = k h^2$$

woraus, wenn man  $h^2$  durch  $h^2 (1 - \cos^2 \vartheta)$  ersetzt, hervorgeht

$$2 \psi \left( \frac{h^2}{r} [1 - \cos^2 \vartheta] \right) = k h^2 (1 - \cos^2 \vartheta) \quad (7).$$

Macht man in der Formel (3)  $\cos \vartheta = 1$ , so wird der Werth der Function  $\psi$  gleich Null. In diesem Falle

liegen die beiden Strom-Elemente auf einer und derselben Linie, wodurch ihre relative Geschwindigkeit constant und gleich Null wird. Die Formel (3) wird solchergestalt:

$$+ \frac{m m'}{r^3} [\varphi(+h) + \varphi(-h)] \quad (8).$$

Setzt man ebenso in der empirischen Formel (6)  $\vartheta = 1$ , so erhält man durch den Vergleich mit Formel (8):

$$\varphi(+h) + \varphi(-h) = -\frac{1}{2} k h^2$$

woraus, wenn man  $h$  durch  $h \cdot \cos \vartheta$  ersetzt, man erhält:

$$\varphi(+h \cos \vartheta) + \varphi(-h \cos \vartheta) = -\frac{1}{2} k h^2 \cos^2 \vartheta \quad (9).$$

Führt man nun in die theoretische Formel (3) die gefundenen Werthe der Function  $\psi$  und der Summe  $\varphi(+h \cos \vartheta) + \varphi(-h \cos \vartheta)$  ein, so erhält man:

$$+ \frac{k m m' h^2}{r^3} (1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta)$$

eine Formel identisch mit der, welche man direct aus den Beobachtungen zieht.

Die obige Formel (9) bestimmt die Summe der beiden Functionen  $\varphi$ . Diese Summe ist immer negativ. Man kann daraus natürlich nicht unmittelbar die Function der Formel selbst herleiten, da ein Glied durch Addition verschwunden seyn könnte. Aus dem Vorhergehenden weiß man, daß  $\varphi(-h)$  immer negativ seyn muß, dagegen aber  $\varphi(+h)$  immer positiv. Diefß ist nur durch ein einziges Mittel möglich, nämlich daß die Function  $\varphi$  außer dem Gliede, in welches das Quadrat der relativen Geschwindigkeit eingeht, noch ein zweites Glied enthalte, welches eine ungerade Potenz dieser Geschwindigkeit einschließt, und daß der Werth dieses letzteren Gliedes größer sey als der des ersten. Wir wollen nun annehmen, daß diese ungerade Potenz die erste sey, welche Annahme allein correct ist, wie man sehen wird, wenn es sich um zwei parallele Ströme von entgegengesetzter Richtung handelt. Diefß giebt uns:

$$\left. \begin{aligned} \varphi(-h \cos \vartheta) &= -a h \cos \vartheta - \frac{1}{4} k h^2 \cos^2 \vartheta \\ \varphi(+h \cos \vartheta) &= +a h \cos \vartheta - \frac{1}{4} k h^2 \cos^2 \vartheta \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

worin  $a$  eine Constante ist. Man erhält also dasselbe Resultat, wie wenn man sich die Function  $q$  in eine Reihe nach steigenden Potenzen der relativen Geschwindigkeit entwickelt dächte und bloß die beiden ersten Glieder dieser Reihe beibehalten hätte.

Gehen wir nun zu dem Falle über, wo die Molecüle  $m$  und  $m'$  sich in parallelen Ketten *entgegengesetzt* bewegen. Nehmen wir an, das Molecül  $m'$  bewege sich gegen den Punkt  $a'$ , während  $m$  gegen den Punkt  $b$  vorrückt (Fig. 3). Klar ist, daß die relative Geschwindigkeit zwischen  $m$  und  $m'$  dann das Doppelte von dem seyn muß, wie im Falle eins der Molecüle in Ruhe wäre und das andere sich mit derselben Geschwindigkeit wie zuvor bewegte. Man muß also  $2h$  statt  $h$  schreiben, was auch von der Veränderung der Geschwindigkeit gilt. Es ist vollkommen einerlei, ob die Molecüle sich nähern oder von einander entfernen. Mit Anwendung der Formeln (1), (7) und (10) erhält man solchergestalt für die in No. 1 angegebene Wirkung d. h. für die directe Wirkung zwischen zwei sich bewegenden Molecülen:

$$-\frac{m m'}{r^2} \left[ 1 - 2 a h \cos \vartheta - \frac{1}{4} \cdot 4 k h^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} \cdot 4 k h^2 (1 - \cos^2 \vartheta) \right].$$

Für die Wirkung, auf welche sich No. 2 bezieht, d. h. für die Abstofsung, genommen mit entgegengesetztem Zeichen, zwischen den Molecülen  $m'$  und  $m$ , von denen das erstere als in Bewegung und das zweite als in Ruhe gedacht wird, erhält man:

$$+\frac{m m'}{r^2} \left[ 1 - a h \cos \vartheta - \frac{1}{4} k h^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} k h^2 (1 - \cos^2 \vartheta) \right].$$

Für die in No. 3 bezeichnete Wirkung erhält man

$$-\frac{m m'}{r^2} \left[ 1 - a h \cos \vartheta - \frac{1}{4} k h^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} k h^2 (1 - \cos^2 \vartheta) \right]$$

und zuletzt für No. 4

$$+\frac{m m'}{r^2}.$$

Wenn man nun die Summe der beiden letzten Nummern von der Summe der beiden ersten abzieht, erhält man als

Ausdruck für die Wirkung, welche zwei Strom-Elemente auf einander ausüben, wenn sie sich in parallelen Ketten entgegengesetzt bewegen:

$$- \frac{k m m' h^2}{r^2} [1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta] \quad (11)$$

was mit der empirischen Formel Ampère's völlig übereinstimmt.

Das eben Gesagte gilt in der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit  $h$  in beiden Ketten dieselbe sey. Es ist jedoch leicht zu zeigen, daß die obige Beweisführung auch auf den Fall paßt, wo die Geschwindigkeit in der einen Kette größer als in der anderen ist. Gesetzt die Geschwindigkeit sey  $h'$  in der Kette  $a' b'$  (Fig. 3) und  $h$  in der Kette  $ab$ , sey ferner  $h' < h$ , und gehe in beiden Ketten in gleicher Richtung, nämlich gegen  $b$  und  $b'$ . Klar ist, daß die relative Geschwindigkeit nicht modificirt wird durch den Umstand, daß die absolute Geschwindigkeit beider Molecüle um eine gleiche Gröfse zu- oder abnimmt. Setzen wir, daß jedes der Molecüle  $m$  und  $m'$  eine Geschwindigkeit  $h'$  in einer der vorhergehenden entgegengesetzten Richtung empfangen, so wird das Molecül  $m'$  zu Ruhe kommen,  $m$  aber fortfahren sich in der früheren Richtung zu bewegen, jedoch mit der Geschwindigkeit  $h - h'$ . Ihre relative Geschwindigkeit ist folglich nach dem Vorhergehenden  $h - h' \cos \vartheta$ . Folglich erhält man für die in No. 1 bezeichnete Wirkung

$$- \frac{m m'}{r^2} [1 - a (h - h') \cos \vartheta - \frac{1}{4} k (h - h')^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} k (h - h')^2 (1 - \cos^2 \vartheta)].$$

Für die Wirkung No. 2

$$+ \frac{m m'}{r^2} [1 + a h' \cos \vartheta - \frac{1}{4} k h^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} k h^2 (1 - \cos^2 \vartheta)].$$

Für die Wirkung No. 3

$$- \frac{m m'}{r^2} [1 - a h \cos \vartheta - \frac{1}{4} k h^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} k h^2 (1 - \cos^2 \vartheta)]$$

und endlich für No. 4

$$\frac{m m'}{r^2}.$$



Die Subtraction der Summe der beiden letzten Resultate von der Summe der beiden ersten giebt

$$+ \frac{k m m'}{r^2} [1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta] h h',$$

was, wie man sieht, mit der Erfahrung übereinstimmt.

Für den Fall daß die parallelen Ströme mit ungleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung gehen, erhält man auf ähnliche Weise dasselbe Resultat, aber mit dem Zeichen minus.

Mit Hülfe des Vorhergehenden ist es leicht, die allgemeine Formel Ampère's für die gegenseitige Einwirkung zweier Strom-Elemente von unbestimmter Lage abzuleiten. Die von Ampère gegebenen empirischen Formeln umfassen die Gesetze aller elektrodynamischen Erscheinungen. Nun haben wir eben gezeigt, daß diese Erscheinungen so gut wie die elektrostatischen durch die Annahme eines einzigen Fluidums erklärt werden können. Unsere Demonstration stützt sich auf zwei fundamentale Principien, nämlich: 1) auf das Archimedische Princip, dessen Anwendbarkeit auf Phänomene dieser Art unbestreitbar erscheint, und überdies durch die zu Anfange dieser Arbeit erwähnten Versuche Plücker's experimentell bestätigt worden ist; und 2) auf die wichtige und in unseren Augen axiomatische Thesis, daß Alles, was in der äußeren Natur vorgeht oder geschieht, eine gewisse Zeit erfordert. Ueberdies haben wir nicht nöthig, dem elektrischen Fluidum Eigenschaften beizulegen, die denen des Lichtäthers entgegen wären.

Licht, Wärme und Elektrizität werden also Phänomene, die in derselben Materie vor sich gehen. Die drei Hauptgruppen von Natur-Erscheinungen werden dadurch in die innigste Beziehung zu einander gesetzt.

Bei der Beschreibung einiger die Elektrizität betreffenden Erscheinungen findet man zuweilen die Bemerkung ausgesprochen, daß diese Erscheinungen sich nicht mit Hülfe eines einzigen Fluidums erklären lassen. So z. B. hat man behauptet, daß die Gleichzeitigkeit der beiden

extremen Funken bei den bekannten Wheatstone'schen Versuchen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektrizität ein Beweis gegen die Richtigkeit einer solchen Annahme sey. Wie es scheint, hat man sich eingebildet, daß man, bei Annahme der Existenz einer einzigen elektrischen Materie, auch annehmen müßte, daß *dieselbe* Elektrizitätsmenge die beiden elektrischen Funken bilde, so daß derjenige von ihnen, welcher dem negativen Belege der Batterie am nächsten ist, nicht eher entstehen könne als bis die Elektrizität Zeit gehabt, die beiden Leitungsdrähte zu durchlaufen. Uns ist es unmöglich, diese Ansichtsweise zu unterschreiben. Der Aether hat auf dem negativen Belege der Batterie eine *geringere* Dichtigkeit als auf dem mit diesem Belege verbundenen Leitungsdraht. Auf dem positiven Belege ist dagegen die Dichtigkeit des Aethers größer als auf dem von diesem Belege ausgehenden Leitungsdraht. Bei der Entladung der Batterie geht eine Aethermenge aus dem positiven Belege zu dem mit ihm verbundenen Leitungsdrahte über; aber zugleich geht eine andere Aethermenge auf den negativen Belegen aus dem mit diesem verbundenen Leitungsdraht über. Die beiden extremen Funken zeigen sich folglich gleichzeitig.

Ebenso hat man einen Beweis vom Daseyn zweier elektrischer Fluida in dem Unterschiede erblicken wollen, welchen die Lichtenberg'schen Figuren darbieten, wenn man zu ihrer Hervorbringung positive oder negative Elektrizität anwendet. Allein da dieser Unterschied bekanntlich im Vacuo verschwindet, so scheint es mir unmöglich, daraus einen sichern Schluß für die eine oder andere Meinung zu ziehen. Ebenso verhält es sich ohne Zweifel mit einigen anderen Erscheinungen, denen man in der vorliegenden Frage eine gewisse Wichtigkeit beilegen zu müssen geglaubt hat.

Andrerseits giebt es mehrere Erscheinungen, welche die Meinung, daß die den elektrischen Phänomen zum Grunde liegende Materie eine einfache und untheilbare sey, mit Sicherheit unterstützen. Dahin zählen wir unter anderen

die von Wiedemann und andern Physikern studirte Thatsache, daß eine Flüssigkeit, durch welche ein elektrischer Strom geht, mechanisch in Richtung des positiven Stromes fortgerissen wird. Um dies zu erklären, ist man genöthigt anzunehmen, daß der negative Strom diese Eigenschaft entweder nicht besitze oder wenigstens in einem geringeren Grade als der positive, während man andererseits zur Erklärung mehrer Erscheinungen die Annahme machen muß, daß der positive und der negative Strom sich gegen die Materie identisch verhalten. Auf den eben angezeigten Umstand bezieht sich die bekannte Thatsache, daß der positive Pol eines Volta'schen Bogens und der positive Knopf bei der Funkenbildung hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, angegriffen und zerstört werden. In dem zweiten Theile dieser Arbeit werden wir die Erklärung geben sowohl von der Thatsache, daß der negative Pol nicht ganz unangegriffen bleibt, als auch von den durch Hr. Quincke auf so merkwürdige Weise studirten Erscheinungen<sup>1)</sup>. Die Idee, welche man sich von der Fortpflanzungsweise des positiven Stroms in der einen Richtung, und von der des negativen Stroms in der entgegengesetzten in einem Leiter gemacht hat, ist keineswegs einfach und deshalb nichts weniger als natürlich. Die Erklärung dieser Erscheinungen ist unendlich leichter zu begreifen, wenn man das Daseyn von nur einem einzigen elektrischen Fluidum annimmt. Die Existenz des Aethers ist so gewiß, wie die der Atmosphäre, welche unseren Erdball umgiebt. Wenn es nun möglich ist zu erweisen, daß die elektrischen Erscheinungen ihre Quelle in diesem Aether haben, so können wir eben so vollkommen sicher seyn, daß es kein specielles elektrisches Fluidum giebt; denn wenn die Natur sich zur Hervorbringung gewisser Erscheinungen eines einzigen Agens bedienen kann, wird sie dazu nicht zwei anwenden.

1) Pogg. Ann. Bd. CXIII (1861) S. 513.

(Schluß im nächsten Heft.)

**VIII. Studien über Affinität in Eisenchlorid-Lösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes; von Alexander Müller in Berlin.**

---

Nur dann, wenn die Intensität einer gefärbten Lösung (bei gleichbleibender Farbenqualität) durch Verdünnung proportional der Raumvermehrung abnimmt, ist man zu der Annahme berechtigt, daß die Moleküle des färbenden Stoffes nur mechanisch aus einander gerückt aber nicht chemisch verändert werden. Wenn dagegen die Intensität (mit oder ohne Qualitätsveränderung) in einem andern (größeren oder kleineren) Verhältniß durch Verdünnung der Lösung verändert wird, ist man gezwungen, auf eine chemische Veränderung zu schließen.

Es ist bislang schwer zu sagen, welcher Fall bei Verdünnungen häufiger eintritt; wahrscheinlich thut es der letztere, nämlich die unregelmäßige Intensitätsveränderung, und wahrscheinlich sind die meisten Verdünnungen mit chemischen Veränderungen des färbenden Bestandtheils verknüpft.

Eine besonders hervorragende Stellung unter den durch Verdünnung chemisch veränderten Lösungen nehmen diejenigen der Metallchloride ein. Von diesen wiederum eignen sich wegen verhältnißmäßig hoher Qualitätsconstanz vorzüglich die Chloride des Platins und Eisens zu einem einleitenden Studium der durch Verdünnung bewirkten chromatischen Veränderungen; den Gegenstand vorliegender Abhandlung bildet der *Chromatismus des Eisenchlorids*.

Aus den unten näher beschriebenen Versuchen hat sich ergeben, daß bei ziemlich gleich bleibender Qualität der Farbe die specifische (d. h. die auf ein bestimmtes Gewicht Eisen berechnete) Intensität wesentlich abhängt

- 1) von der Natur des Verdünnungsmittels,
  - 2) von der Temperatur der Lösung und
  - 3) von dem Alter der Lösungen.
-



1) *Als Verdünnungsmittel* haben gedient

a) *Wasser*. Durch Verdünnung mit Wasser nimmt die Intensität einer schwach salzsauren concentrirten Eisenchloridlösung weit schneller als im umgekehrten Verhältniß der Raumvermehrung ab; die specifische Intensität wird also kleiner und zwar im umgekehrten Verhältniß der Quadratwurzel aus dem Würfel des Verdünnungsgrades. Die specifische Intensität wird durch Wasser auch beim Platinchlorid und Kupferoxydammoniak geschwächt, aber in niedrigerem Grade; dem entgegen nimmt sie zu beim Ferrid-sulphat, -acetat, -formiat usw.

b) *Salzsäure*, zu einer wässrigen Eisenchloridlösung gesetzt, erhöht die specifische Intensität derselben und wirkt also der durch Wasser erfolgenden Abschwächung entgegen. Bei Einhaltung einer gewissen Concentration wird Salzsäure die specifische Intensität einer damit verdünnten Eisenchloridlösung *nicht* verändern.

c) *Salmiak* wirkt ebenfalls der durch Wasser erfolgenden Intensitätsschwächung entgegen, unter den obwaltenden Verhältnissen hat aber 1 Atom Salmiak nicht mehr gewirkt als  $\frac{2}{3}$  Atom Salzsäure.

d) Gemeinsame Gegenwart von *Salzsäure* und *Salmiak* ist der Intensität des Eisenchlorids günstiger als der Summe der Einzelwirkungen entspricht, unter den eingehaltenen Bedingungen im Verhältniß von 9 zu 8.

e) *Chlornatrium* in Verbindung mit Salzsäure hat die Intensität der Eisenchloridlösung weit mehr gesteigert als Salzsäure allein und zwar im Verhältniß von 5 zu 3 d. h. 5 Atome Salzsäure wirken nur wie 3 Atome Chlornatrium.

2) *Bei erhöhter Temperatur* nimmt die Intensität einer Eisenchloridlösung sehr merkbar zu. Eine ungefähr 30° betragende Erwärmung brachte eine Intensitätssteigerung von 1,0 auf 1,4 bis 1,5 hervor.

3) Die Intensität einer Eisenchloridlösung verändert sich nicht im Tempo des Verdünnungsprocesses oder Temperaturwechsels, sondern hängt wesentlich von der seit der räumlichen oder calorischen Veränderung verflossenen



Zeit d. h. *von dem Alter der Lösung* ab. Eine durch Verdünnung mit Wasser dargestellte oder eine erwärmt gewesene Eisenchloridlösung geht nur allmählig auf das ihr zukommende mögliche Intensitätsminimum herab.

Die beobachteten Erscheinungen lassen vermuthen, daß Eisenchlorid in seinen Lösungen einer chemischen Veränderung anheimfällt. Indem es durch Wasser an Intensität verliert, nähert es sich dem Ferridsulphat und -nitrat, welche beide in (von gelbem oder braunem basischen Salz) reiner Lösung farblos sind, ganz wie auch bei zunehmendem Verdünnungsgrad die Chloride des Kupfers, Nickels und Cobalts in wässriger Lösung den Nitraten und Sulphaten sich chromatisch nähern. Man wird diese Veränderung bis auf Weiteres als *den Uebergang aus wasserfreiem Chlorid in salzsaures Oxyd* aufzufassen haben.

Zusatz von Salzsäure wirkt dieser Zersetzung entgegen, weil er die Berührungspunkte zwischen den Atomen des Eisens und Chlors vermehrt. Salmiak und Chlornatrium dürften die Widerstandsfähigkeit des Eisenchlorids gegen eindringende Wassermolecüle erhöhen durch Bildung von beständigeren Chlorsalzen, wie solche deutlicher für Platinchlorid nachgewiesen sind.

Durch Temperaturerhöhung wird die Beweglichkeit und Bewegungsschnelligkeit der in der Lösung befindlichen, auf einander gravitirenden Eisen- und Chloratome gesteigert und deren Aneinanderlagerung befördert.

Der beobachtete Einfluß des Alters auf die Intensität deutet darauf hin, daß die Wiedereinnahme einer Gleichgewichtslage nach erfolgter Störung ebenso wenig momentan geschieht in den unmeßbar kleinen Distanzen der chemisch aufeinander gravitirenden Atome einer Lösung als in den nach Sonnenfern zu berechnenden Distanzen der Himmelskörper, er beweist das Daseyn einer *chemischen Trägheit*.

Die *Intensität des reinen Eisenchlorids* ist noch nicht bekannt; man wird sie vielleicht erschließen können aus vollständigen Beobachtungsreihen über die Intensität von

wässrigen Eisenchloridlösungen mit verschiedenem Gehalt an Salzsäure, Chlornatrium usw. Der kürzeste und sicherste Weg aber dürfte seyn, eine Lösung von sublimirtem Eisenchlorid in wasserfreiem Zinnchlorid oder dergl. chromometrisch zu prüfen. Absoluter Alkohol verhält sich, nach gemachten Beobachtungen über den Chromatismus einer alkoholischen Kupferchloridlösung, gegen Eisenchlorid muthmaßlich ähnlich wie Wasser.

Wahrscheinlich beträgt die specifische Intensität des unzersetzten wasserfreien Eisenchlorids mehr als das Doppelte von derjenigen des Ferridacetats. In Qualität steht das Eisenchlorid etwas oberhalb des Kaliumbichromats d. h. es absorbirt etwas mehr Roth als letztgenanntes und erscheint deßhalb etwas grüner.

Außer mit oben erwähnten Zusätzen ist Eisenchlorid in 2 Fällen auch mit *Essigsäure* versetzt worden; sie hat eines Theils intensitätssteigernd gewirkt wie Salzsäure, andern Theils aber zugleich die Entstehung einer gewissen Menge Ferridacetat verursacht.

In ersterer Beziehung haben in concentrirterer Lösung 11 Atome, in (zweifach) verdünnter 9 Atome Essigsäure 1 Atom Salzsäure vertreten.

In letzterer Beziehung haben in der concentrirten Lösung 11 Atom, in der verdünnteren 10 Atom Essigsäure 1 Atom Salzsäure aus der Verbindung mit Eisenoxyd verdrängt. Demnach hat die Essigsäure in beiden Beziehungen nur ungefähr ein Zehntel von der Energie der Salzsäure entwickelt. Da nach früheren, unter ähnlichen Bedingungen ausgeführten Versuchen ungefähr 5 Atome Essigsäure 1 Atom Schwefelsäure aus ihrer Verbindung mit Eisenoxyd auszutreiben vermögen, muß man schließen, daß *Salzsäure* bei mittlerer Temperatur und in Lösungen, in welchen sie eine unbedeutende Tension hat, *eine fast doppelt so starke Säure ist als Schwefelsäure*.

Zu ähnlichen Schlüssen führen die Beobachtungen über die leichtere Löslichkeit der Metalle und Metalloxyde in Salzsäure, sowie über die geringere Geneigtheit der Chlo-

ridlösungen zum Zerfallen in basische Verbindungen (beides natürlich für solche Metalle, deren Reaction nicht durch Entstehung unlöslicher oder schwerlöslicher Verbindungen getrübt ist), ferner über die kräftigere Einwirkung (verdünnter) Salzsäure auf Cellulose, Stärke und Zucker. Unter anderen Bedingungen, wenn nämlich die Tension der Salzsäure derjenigen der Atmosphäre sich nähert, ist Schwefelsäure entschieden stärker als Salzsäure; in gleicher Weise aber wird nach derselben Richtung hin Schwefelsäure von Phosphorsäure, und diese von Kieselsäure übertroffen, während sie bei gewöhnlicher Temperatur in wässrigen Lösungen einander in umgekehrtem Sinne untergeordnet sind.

In einer früheren Arbeit ist mitgetheilt worden, daß Ferridacetat in stark essigsaurer Lösung durch Zusatz von Alkali-Chlorür oder -Sulphat nicht wahrnehmbar verändert wird. Diese Beobachtung mit der oben besprochenen Einwirkung der Essigsäure auf Eisenchlorid und Ferridsulphat zusammengestellt führt zu dem Schlusse, daß Salzsäure und Schwefelsäure durch Essigsäure (bei mittlerer Temperatur) aus ihrer Verbindung mit so starken Basen als die Alkalien sind, *nicht* ausgetrieben werden können, auch nicht bei Gegenwart von Ferridacetat, sondern nur aus Verbindungen mit schwachen Basen z. B. Eisenoxyd.

Was hier oben über die Reactionen des Eisenchlorids gesagt worden ist, gründet sich auf die chromometrische Untersuchung verschiedener Eisenchloridlösungen, zu deren Darstellung folgende

#### *Materialien*

verwendet worden sind.

1) *Eisenoxydhydrat*,  
aus umkrystallisirten Eisenammonalaun bereitet, an der Luft getrocknet und mehrere Jahre in einer nicht ganz luftdichten Glasbüchse verwahrt, verlor bei vorsichtigem Glühen an der Luft bis zur Gewichtsconstanz 12,34 Proc. an Gewicht und hinterließ 87,66 Procent feuerfesten Rückstand.

Letzterer als reines Eisenoxyd und ersterer als Wasser in Rechnung genommen ergibt die Zusammensetzung des Eisenoxydhydrats zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,26 \text{ H}_2\text{O}$ .

Bei vorsichtigem Lösen in verdünnter Salzsäure blieb von diesem Hydrat nicht ganz  $\frac{1}{2}$  Procent Kieselsäure und Bleisulphat ungelöst. Letzteres stammt wahrscheinlich aus dem Ammonsulphat, welches aus Gaswasser gewonnen und zur Darstellung des Ferridammonsulphats verwendet worden war.

2) *Salzsäure.*

100 CC.<sup>1)</sup> = 110,0 Grm. mit 22,1 Grm. oder 0,6058 Atom <sup>2)</sup> H Cl; 100 Grm. mit 20,1 Grm. oder 0,5507 Atome H Cl.

3) *Essigsäure.*

100 CC. = 106,08 Grm. bei 18° mit 102,82 Grm. oder 1,7136 Atom  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

4) *Chlornatriumlösung.*

100 CC. = 115,4 Grm. bei 15° mit 91,8 Grm. Wasser und 23,6 Grm. oder 0,4034 Atom Na Cl.

5) *Salmiaklösung.*

100 CC. = 107,05 Grm. mit 80,3 Grm. Wasser und 26,75 Grm. = 0,5 Atom  $\text{H}_4\text{N Cl}$ .

### Chromometrische Objectlösungen.

Salzsaure oder Alkalichlorürhaltige Eisenchloridlösungen.

Eisenchloridlösung VIII und deren Abkömmling.

22,174 Grm. obengenannten Eisenoxydhydrats (No. 1) wurden mit 188,6 Grm. der Salzsäure (No. 2) in gut verschlossenem Kolben und bei gelinder Wärme aufgelöst und dann (den 16. December 1865) mit Wasser auf 200 CC. bei 18° gebracht.

100 CC. Lösung VIII = 117,74 Grm. mit 0,1217 Atom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,519 Atom H Cl oder 0,1217 Atom  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$  und 0,1539 Atom freier H Cl.

100 Grm. Lösung VIII mit 0,10337 Atom  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ .

Verhältniß:  $1 \text{ Fe}_2\text{Cl}_3 + 1,27 \text{ H Cl}$ .

1) Wegen Maafs und Gewicht vergl. die Anmerkung zu meiner Abhandlung: Studien über Affinität in Ferridacetatlösungen. Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. CVI S. 340.

2) Wenn H = 1,000 Grm.

VIII *a*) 10 CC. (genauer  $\frac{11,816}{117,74} \times 100$ ) VIII mit Wasser auf 100 CC., mit 0,01217 Atom  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$ .

VIII *b*) 10 CC. VIII mit 50 CC. Salzsäure (No. 2) und dazu Chlornatriumlösung (No. 4) auf 100 CC. Eisengehalt wie bei VIII *a*.

Eisenchloridlösung X und deren Abkömmlinge.

15 CC. der Lösung VIII mit Wasser auf 50 CC., demnach in 100 CC. X: 0,0365 Atom  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$  + 0,0463 Atom freie H Cl.

X *a*) 10 CC. von Lösung X mit 25 CC. Salmiaklösung (No. 5) und 15 CC. Salzsäure (No. 2) auf 50 CC.

X *b*) desgleichen.

X *c*) 10 CC. X mit Salmiaklösung auf 50 CC.

X *d*) 10 CC. X mit Salzsäure auf 50 CC.

X *e*) wie X *a* und *b*.

Für die Lösungen X *b* bis *e* wurde die Lösung X bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt, ehe die weitere Mischung und Verdünnung erfolgte.

Die Darstellung aller dieser Lösungen fand den 5. October 1866 früh 8 Uhr statt und schloß sich daran sogleich die chromometrische Untersuchung an.

No. X *b* bis *d* kamen abgekühlt zur Untersuchung, No. X *e* aber wurde warm gehalten.

Der Darstellung nach sollten alle Lösungen X *a* bis *e* eine gleiche Menge Eisenchlorid (0,0073 Atom  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$  in 100 CC.) enthalten. Bei der Schnelligkeit aber, mit welcher die Bereitung betrieben werden mußte, wenn man den zu erwartenden klaren Sonnenschein gehörig ausnutzen wollte, scheint die Genauigkeit der Vertheilung (in Folge unvollkommener Benetzung der Pipette oder unvollständigen Auslaufens) etwas beeinträchtigt worden zu seyn. Es stellte sich nämlich bei später wiederholten Messungen heraus, daß Lösung X *b* immer merkbar intensiver gefärbt war als Lösung X *e*, trotzdem daß beide Lösungen gleich zusammengesetzt seyn sollten, mit dem einzigen Unter-



schiede einer längeren Erwärmung für *Xe*, welche wohl kaum auf Jahre hinaus sich geltend machen konnte. Es wurden deshalb beide Lösungen im August des vergangenen Jahres (1868) einer Controlanalyse unterworfen. Mein Assistent, Hr. O. Nylander, fand durch Fällung mit Ammoniak und Verdampfen des Filtrats auf 100 CC.

Lösung <i>Xb</i> .	Lösung <i>Xe</i> .
0,00758 Atom	0,0071 Atom $\text{Fe}_2 \text{O}_3$
0,476 „	0,465 „ $\text{H}_4 \text{N Cl}$ .

Nach der obigen Angabe über die Volumina der Ingredienzien hätten 0,0073 Atome  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  und 0,46 Atome  $\text{H}_4 \text{N Cl}$  gefunden werden sollen, ohne Rücksicht auf die bei der Mischung stattfindende Volumveränderung. Vermuthlich ist für *Xb* nach viermaliger allzuknapper Abpipettirung von je 10 CC. der Rest der Eisenchloridlösung *X*, der nun mehr als 10 CC. betragen mußte, verwendet worden. Bei der Darstellung der Lösungen *Xa* bis *e* hatte ich, so zu sagen, nur eine Recognoscirung des Terrains im Auge und ich muß bekennen, daß ich bei der großen chromatischen Veränderlichkeit wässriger Eisenchloridlösungen weit entfernt war, die später beobachtete chromometrische Genauigkeit zu ahnen.

#### Essigsäure Eisenchloridlösungen.

1,0865 Grm. = 0,01358 Atom  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ , durch Glühen aus 1,2395 Grm. obengenannten Eisenoxydhydrats (No. 1) erhalten, wurden in wenig Salzsäure gelöst und die Lösung bei gelinder Wärme (im Warmluftofen) sehr langsam verdampft. Der tiefbraune, nahezu salzsäurefreie Syrup erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur zu einer hellrostgelben Masse. Diese, den 17. Februar 1866 mit Wasser übergossen, löste sich nicht ganz klar, wohl aber nach Zusatz von 8,5 CC. der oben aufgeführten Essigsäure (No. 3) unter *allmählicher* Rothfärbung; durch Verdünnung mit Wasser auf 33,95 CC. erhielt man die Lösung:

VIII*i*) mit 0,040 Atom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,429 Atom  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  in 100 CC.

Hieraus entstand durch Verdünnung mit Wasser auf das doppelte Volum die Lösung

VIII*h*) mit 0,020 Atom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,2145 Atom  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  in 100 CC.

Lösung VIII entspricht nach Gehalt an Eisenoxydsalz und Essigsäure der früher (Erdmann's Journal f. pract. Chem. Bd. CI, S. 193 ff.) erwähnten essigsauen Ferridammonsulphatlösung VII 1.

Lösung VIII*h* dagegen der Lösung VII 5.

### Chromometrische Hülfslösungen.

Die bisher aufgezählten chromometrischen Objectlösungen sind nur zum geringeren Theile mittelst gläserner Complementärplatten gemessen worden, zum größeren mittelst farbiger Lösungen.

Als Gegenfarbe dienten verschiedene ammoniakalische Kupferlösungen, die hier nicht näher beschrieben zu werden brauchen.

Vorkommende grüne Farbenabstände wurden durch die *Cobaltsulphatlösung IIb*, mit 0,16 Atom  $\text{Co O}$ ,  $\text{S O}_3$  in 100 CC. ausgeglichen.

Zur Kennzeichnung der Färbung obiger Eisenchloridlösungen wurde das vielfach untersuchte Ferridacetat benutzt und zwar in den *Ferridacetatlösungen III, VI*f* und XI*, deren Zusammensetzung mitgetheilt in Erdmann's Journal f. pract. Chem. Bd. CVI S. 321 ff. ist.

Es genügt hier zu erwähnen, daß 39,35 Mm. III oder 124,5 Mm. XI coloräquivalent sind mit 100 Mm. VI*f*,  
so wie daß 100 CC. VI*f* enthalten 0,004206 Atom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Chromatische Messungen<sup>1)</sup>.

Nachdem im März 1866 gefunden worden war, daß die Eisenchloridlösungen VIII und VIII*b* qualitativ ziemlich gleich gefärbt waren, zur Neutralisation aber eine röthere Gegenfarbe verlangten als Kaliumbichromat, sowie auch, daß die essigsauen Lösungen VIII*h* und im noch höheren Grade VIII*i* als eine Mischung von Eisenchlorid und Ferridacetat aufzufassen wären, verschrilt man den 5. October 1866 zur ersten genaueren quantitativen Messung. Nach fast zweijähriger Pause wurde dieselbe im Juni 1868 wieder aufgenommen und allmählich auf alle erwähnten Eisenchloridlösungen ausgedehnt. Ich gebe sie nachstehends im Auszuge nach den hierübergeführten Versuchsprotokollen.

Den 5. October 1866.

Ausnehmend reiner Sonnenschein den ganzen Tag; nur selten kleine Wölkchen am Horizont. Das Oberlicht merkbar gelblich zufolge vergilbten Papierschirmes. Messung des Ferridacetats (III) durch die „neuere“ Glascombination; des Eisenchlorids durch eine besondere Complementärplatte in Verbindung mit einer dünnen Nickelvitriolschicht.

Beobachtungszeit	Lösung		Bemerkungen
	Nummer	Schicht	
9 <sup>o</sup> 45'	III	7,90 Mm.	
10 15	VIII <i>b</i>	4,16 "	
10 20	III	7,90 "	
10 48	VIII <i>b</i>	4,26 "	
11 —	X <i>d</i>	7,55 "	
11 15	X <i>a</i>	13,75 "	
		(18,9) "	
11 20	X <i>c</i>	(18,4) "	} wurde während der Beobachtung intensiver gelb
		17,85 "	
11 30	X <i>b</i>	11,36 "	
11 35	X <i>c</i>	( 9,3) "	} Die warm gehaltene Lösung kam mit ca. 50 <sup>o</sup> zur Messung und kühlte allmählig ab.
37		(10,1) "	
41		11,2 "	
12 30	III	7,85 "	

1) Bezüglich der Methode vergl. meine Abhandlung: über das Complementär-Colorimeter (Chromometer) nebst Nachträgen bei Gustav Ernesti in Chemnitz.

Den 2. Juni 1868.

Sehr reiner Himmel; erst von Mittag an wenige leichte Wölkchen am Horizont. Messung des Ferridacetats (III) wie am 5. October 1866; des Eisenchlorids durch 11,84 Mm. ammoniak. Kupfervitriollösung VII 5 nebst 9,4\* Mm., respective 9,5 Mm. Cobaltvitriollösung II b.

Beob- achtungs- zeit	Lösung		Bemerkungen
	Nummer	Schicht	
10 <sup>o</sup> —'	III	7,96 Mm.	röthlich, hell
11 —	X c	19,03*	lichtschwach gut neutralisirt (undentlich
11 15		18,8 "	
11 20	X d	8,18 "	
11 30	X a	13,51 "	
11 45	X b	12,60 "	
12 —	X e	13,28 "	
12 12	X d	8,50 "	
12 15	X c	19,74 "	
12 20	III	7,87 "	wenig röthlich, hell.

Den 18. August 1868.

Himmel unbewölkt aber starker Höhenrauch <sup>1)</sup> mit 27<sup>o</sup> warmem S. Wind. Messung des Ferridacetats (XI) wie vorher; der Eisenchloridlösungen durch 10,60 Mm. ammoniak. Kupfervitriollösung VII 4 und ergänzender Cobaltvitriollösung II b.

Beob- achtungs- zeit	Lösung		Cobalt- vitriol II b	Bemerkungen
	Nummer	Schicht		
11 <sup>o</sup> 40'	XI	24,28 Mm.		röthlich (?), lichtschwach
12 30	VIII h	5,02 "	5,85 Mm.	gute Neutralisation und Hellig- keit
12 40	VIII i	18,78 "	4,18 "	
12 54	XI	24,26 "		wenig röthlich, lichtschwach
1 —	X b	9,54 "	7,37 "	gute Neutralisation und Hellig- keit
1 10	X a	10,60 "		
1 15	X b	9,54 "		
1 20	XI	24,32 "		
				w. röthlich (?), lichtschwach.

1) Der während des Augusts in Stockholm wiederholt auftretende starke Höhenrauch stammte nach dem Zeugniß der Schiffer von den bedeutenden Erdbränden in der Umgegend von Petersburg.

Den 19. August 1868.

Himmel den ganzen Tag wolkenlos aber mit sehr starkem Höhenrauch überzogen. Mäßiger 28 bis 30° warmer SO. Wind. Messung des Ferridacetats theils mittelst der früheren Complementärplatte \*), theils wie die der Eisenchloridlösungen mittelst ammoniakalischer Kupfervitriollösungen, mit oder ohne ergänzender Cobaltvitriollösung II b.

Beob- achtungs- zeit	Lösung		Kupfer- vitriol	Cobalt- vitriol II b	Bemerkungen
	Nummer	Schicht			
11° 15'	XI	*24,1 Mm.			röthlich, düster
11 30	VIII i	18,57 "	{ VII 3, 9,90 Mm. }	3,74 Mm.	lichtschwach
12 —	XI	*23,73 "			röthlich, düster
12 8		28,65 "	{ VII 2, 9,79 " }		sehr röthlich {
12 30	VIII i	18,0 "		4,30 "	rein } lichtschwach
12 45		17,86 "	{ VI 3, 19,85 " }	5,70 "	rein {
12 50	XI	31,1 "			wenig röthlich { düster
12 55		*23,64 "			röthlich }
1 —		29,04 "	{ VI 3, 18,01 " }		wenig grünlich, ziemlich hell
1 5	VIII i	16,16 "		5,70 "	wenig röthlich, lichtschwach
1 15		17,90 "		4,10 "	rein {
1 20	X b	8,63 "	{ VII 2, 9,79 " }	7,5 "	wenig röthlich { zieml. hell
1 30	X c	9,28 "			rein }
1 40	XI	*22,98 "			wenig röthlich, düster.

Den 9. September 1868.

Sehr reiner Sonnenschein; höchst spärliche leichte Wölkchen mit N. W. Wind. Nach 1 Uhr Mittag mehr und mehr bewölkt, am Abend wieder ziemlich reiner Himmel.

Messung durch ammoniakalische Kupfervitriollösung VI 3, mit oder ohne ergänzende Cobaltvitriollösung II b.

\*) Aus den mit Lösung XI angestellten Beobachtungen\*) ergibt sich, daß während 2½ Stunden das Sonnenlicht merkbar (ca. 7½) gelber geworden ist.



Beob- achtungs- zeit	Lösung		Kupfervitriol VI 3	Cobalt- vitriol II b	Bemerkungen
	Nummer	Schicht			
9° 30'	III	9,69 Mm.	18,91 Mm.	8,75 Mm.	röthl.)
9 45	VIII	0,485 "		8,72 "	rein } hell
10 —	VIII b	3,65 "		8,90 "	
10 15	VIII a	145,4 "			rein u. lichtschw.
10 50	III	9,79 "	16,88 "		sehr röthlich
11 15	VI f	22,31 "			rein (oder röthl.?),
11 30	III	8,67 "			blendend.

In vorstehenden Protokollauszügen sind einige Messungen, welche sich auf den chromatischen Abstand des Eisenchlorids vom Platinchlorid und Kaliumbichromat beziehen, nicht mit ausgeführt worden, weil die den Chromatismus der beiden letzteren Körper betreffenden Beobachtungen zur Zeit noch nicht haben berechnet werden können und daher auch die Gröößen des chromatischen Abstandds jetzt noch nicht verwerthbar sind. Desgleichen sind auch die chromatischen Abstände der verschiedenen oben benutzten ammoniakalischen Kupfervitriollösungen noch nicht berechnet und muß deshalb vorläufig auch auf die Controlle verzichtet werden, welche in ihnen liegt.

Wir beginnen die Bearbeitung des übrigen chromometrischen Materials mit einer *tabellarischen Aufstellung der für je eine Beobachtungsreihe coloräquivalenten Schichten der essigsäurefreien Eisenchloridlösungen*, deren Farbenqualität hier als gleich angenommen werden darf.

Beob- achtungs- tag	Eisenchloridlösung							
	VIII	VIII a	VIII b	X a	X b	X c	X d	X e
1866 5. October			4,23 <sup>mm</sup>	13,75 <sup>mm</sup>	11,36 <sup>mm</sup>	17,85 <sup>mm</sup>	7,55 <sup>mm</sup>	11,2 <sup>mm</sup>
1868 2. Juni				13,51 "	12,6 "	19,3 "	8,3 "	13,3 "
18. August				10,6 "	9,54 "			
19. August					8,63 "			9,28
9 September	0,485 <sup>mm</sup>	145,4 <sup>mm</sup>	3,65 <sup>mm</sup>					

Wie früher erwähnt, fällt in vorliegender Aufstellung zuvörderst die 1868 constant beobachtete Ueberlegenheit der Intensität von  $Xb$  gegen diejenige von  $Xa$  und  $Xc$  auf, wir haben aber als Erklärung hierfür den fehlerhaft höheren Eisengehalt von  $Xb$  gegenüber von  $Xc$  gefunden. Berechnen wir die für  $Xb$  gefundenen Flüssigkeitsschichten auf den Eisengehalt der Lösung  $Xc$ , so erhalten wir für den 5. October 1866 12,1 Mm. statt 11,36 Mm.

„ 2. Juni 1868	13,4	„	„	12,6	„
„ 18. August 1868	10,2	„	„	9,54	„
„ 19. „ „	9,23	„	„	8,63	„

und damit zugleich eine nahe Uebereinstimmung der Intensität zwischen den Lösungen  $Xa$ ,  $b$  und  $c$ , deren procentische Zusammensetzung gleich seyn sollte, nämlich:

Beob- achtungs- tag	Eisenchloridlösung		
	$Xa$	$Xb$	$Xc$
2. Juni	13,5 <sup>mm</sup>	13,4 <sup>mm</sup>	13,3 <sup>mm</sup>
18. August	10,6 „	10,2 „	
19. August		9,23 „	9,28 „

Unter der wohl statthaften Annahme, daß nach 1 $\frac{2}{3}$ jäh-  
rigem Alter die relative Intensität der Lösungen  $Xa$  bis  $e$   
vom 2. Juni 1868 bis zum 19. August nicht merkbar ge-  
wechselt habe, gelangen wir ferner, durch Ueberrechnung  
der zwei letzten Beobachtungsreihen auf diejenige vom  
2. Juni 1868, zu folgender Aufstellung:

Beob- achtungs- tag	Eisenchloridlösung				
	$Xa$	$Xb$	$Xc$	$Xd$	$Xe$
2. Juni	13,5 <sup>mm</sup>	13,4 <sup>mm</sup>	19,3 <sup>mm</sup>	8,3 <sup>mm</sup>	13,3 <sup>mm</sup>
18. August	13,7 „	13,2 „			
19. August		13,3 „			13,4 „
im Mittel	13,6 „	13,3 „	19,3 „	8,3 „	13,35 „

Wir wenden uns nun zur *Betrachtung der Farbenabstände zwischen Ferridacetat, den essigsäuren und essigsäurefreien Eisenchloridlösungen*, indem wir aus den mitgetheilten Beobachtungen folgende chromatische Gleichungen ausziehen.

Den 9. September 1868.

$$\text{I) } 18,91 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VI 3}) + 9,74 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ III}) = \text{R}^1).$$

$$\text{II) } 18,91 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VI 3}) + 8,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b) \\ + \left( \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ VIII } \frac{a+b}{2} \right)^2 = \text{O}.$$

$$\text{III) } 16,88 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VI 3}) + 8,67 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ III}) = \text{R}.$$

$$\text{IV) } 16,88 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VI 3}) + 22,3 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI } f) = \text{R}.$$

Da nach früheren Beobachtungen

$$100 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ III}) = 254,2 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI } f),$$

so erhält man aus den Gleichungen I, III und IV im Mittel

$$\text{V) } 18,91 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VI 3}) + 24,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI } f) = \text{R}$$

aus No. II und V aber

$$\text{VI) } 24,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI } f) = \left( \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ VIII } \frac{a+b}{2} \right) \\ + 8,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b) + \text{R}.$$

Den 18. August 1868.

A.

$$\text{I) } 9,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VII 2}) + 28,65 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ XI}) = 2 \text{R}.$$

$$\text{II) } 9,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VII 2}) + 7,5 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b) \\ + 9,25 \left( \text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ X } \frac{b+c}{2} \right) = \text{O}.$$

- 1) Das leicht erklärliche Bestreben, die Gunst eines im Voraus unberechenbaren klaren Sonnentages möglichst hoch zu verwerthen, wird es verzeihlich finden lassen, daß man nicht immer bis zur vollständigen Farbennutralisation gegangen ist, sondern sich öfters mit einer Neutralisation bis auf einen geringen Farbenrest begnügt hat. Um diesen in Rechnung nehmen zu können, bezeichne ich „Röthlich“ mit R, „Kaum“ oder „Wenig Röthlich“ mit  $\frac{\text{R}}{2}$ , „Sehr R“ mit 2 R und verfähre dem entsprechend mit „Gelblich“ = F (flavus), „Grünlich“ = V (viridis) und „Blaulich“ = C (coeruleus).
- 2) Da in dieser und den folgenden Gleichungen stets die Eisenchloridlösung VIIIa mit 145,4 Mm. und VIIIb mit 3,65 Mm. dicker Schicht aufgeführt wird, schliesse ich diese Zahlen der Kürze halber aus, bis sie wieder gebraucht werden.

Da nach früheren Beobachtungen

$$124,5 \text{ Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ XI}) = 100 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI} f),$$

so ist auch neben Gleichung I

$$\text{III) } 9,8 (\text{Mm. } \dot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{ N VII } 2) + 23,0 (\text{Mm. } \dot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI} f) = 2 \text{ R.}$$

Gleichung II und III combinirt geben

$$\begin{aligned} \text{IV) } 23,0 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI} f) &= 9,25 \left( \text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \times \frac{b+c}{2} \right) \\ &+ 7,5 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II} b) + 2 \text{ R.} \end{aligned}$$

oder nach Multiplication mit 1,08

$$\begin{aligned} \text{V) } 24,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI} f) &= 9,99 \left( \text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \times \frac{b+e}{2} \right) \\ &+ 8,1 \text{ Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II} b) + 1,08 \times 2 \text{ R.} \end{aligned}$$

Da Eisenchloridlösung VIII *b* nach den Beobachtungen vom 5. October 1866 und vom 9. September 1866 gleich oder wenigstens sehr nahe gleich den Lösungen X *a* bis *e*, sowie VIII und VIII *a* nüancirt ist, so folgt aus letzt aufgeführter Gleichung A V und den durch Gleichung VI vom 9. September dargestellten Beobachtungen über die chromatischen Beziehungen der Lösungen VIII zu Ferridacetat, daß

$$\begin{aligned} \text{VI) } 9,99 \left( \text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ X } \frac{b+e}{2} \right) &= 0,485 \text{ Mm. VIII} = 145,4 \\ &\text{Mm. VIII } a \text{ und} = 3,65 \text{ Mm. VIII } b. \end{aligned}$$

B *a*.

$$\text{I) } 9,8 (\text{Mm. } \dot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{ N VII } 2 + 28,65 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ XI}) = 2 \text{ R.}$$

$$\begin{aligned} \text{II) } 9,8 (\text{Mm. } \dot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{ N VII } 2) &+ 4,2 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II} b) \\ &+ 18,0 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{ VIII } i) = 0; \end{aligned}$$

woraus mit Einführung von 24,8 Mm.  $\ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI} f$  statt  $1,08 \times 28,65 \text{ Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ XI}$ .

$$\begin{aligned} \text{III) } 24,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI} f) &= 19,4 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{ VIII } i) \\ &+ 4,54 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II} b) + 1,08 \times 2 \text{ R.} \end{aligned}$$

Durch Combination dieser Gleichung B *a* III mit A V kommt man zu

$$\begin{aligned} \text{IV) } 19,4 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{ VIII } i) &= 9,99 \left( \text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ X } \frac{b+e}{2} \right) \\ &+ 3,56 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II} b). \end{aligned}$$

## B b.

$$\text{I) } 19,85 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VI } 3) + 31,1 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{XI}) = \frac{\text{R}}{2}.$$

$$\text{II) } 19,85 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VI } 3) + 5,7 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{II } b) \\ + 17,86 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) = 0, \\ \text{woraus mit Einföhrung von } 24,8 \text{ Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{VI } f \text{ statt} \\ 0,996 \times 31,1 \text{ Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{XI.}$$

$$\text{III) } 24,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{VI } f) = 17,72 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) \\ 5,65 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{II } b) + 0,996 \frac{\text{R}}{2}.$$

## B c.

$$\text{I) } 18,0 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VI } 3) + 29,0 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{XI}) \\ = - \frac{\text{R}}{2}^1).$$

$$\text{II) } 18,0 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{H}_3 \text{N VI } 3) + 5,7 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{II } b) \\ + 16,16 \text{ Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) = \frac{\text{R}}{2},$$

woraus durch Einföhrung von 24,8 Mm.  $\ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{VI } f$  statt  $1,064 \times 29,0$  Mm.  $\ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{XI}$ .

$$\text{III) } 24,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{VI } f) = 17,2 (\text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) \\ + 6,06 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{II } b) - 1,064 \text{ R.}$$

Hierzu die mit zwei multiplicirte Gleichung B b III, nämlich  $49,6 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{VI } f) = 35,44 (\text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) \\ + 11,3 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{II } b) + 0,996 \text{ R}$

addirt, giebt:

- 1) Bei der Geringfügigkeit der hier in Betracht kommenden Farbenreste, welche kaum ein Hundertstel der wirksamen Farbstrahlen ausmachen, darf unbedenklich „Grünlich“ als „Negativ Röthlich“ aufgefasst werden, wonach  $\frac{\text{V}}{2} = - \frac{\text{R}}{2}.$

Nach gelegentlichen Beobachtungen vom 19. August wurde über den Neutralisationspunkt hinweg, der Farbenabstand von „Wenig Röthlich“ bis „Wenig Grünlich“ ausgeglichen durch 0,28 Mm. bis — 0,10 Mm. oder im Mittel  $2 \times 0,19$  Mm.  $\ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{II } b$ , derjenige von „Röthlich“ bis „Grünlich“ durch 0,42 Mm. bis — 0,27 Mm. oder im Mittel  $2 \times 0,35$  Mm.  $\ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{II } b$ .

Bei dem Farbenrest „Röthlich“ ist die wirksame Schicht von Eisenchlorid oder Ferridacetat etwas niedriger, bei „Grünlich“ etwas höher als bei vollkommener Neutralisation.



$$\text{IV) } 74,4 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI } f) = 52,64 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) \\ + 17,36 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b) - 0,068 R.$$

Da  $0,068 R = 0$  gesetzt werden darf, ergibt sich aus Gleichung IV:

$$\text{V) } 24,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI } f) = 17,55 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) \\ + 5,79 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b).$$

Nach Gleichung III und V, sowie nach dem, was in der Anmerkung über die Gröfse der Farbenreste gesagt ist, können wir ohne Furcht vor einem Fehler in Gleichung VI vom 9. September für  $R$  den Werth  $0,29 \text{ Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b$  einführen, wonach letztgenannte Gleichung lautet:

$$\text{Bc VI) } 24,8 (\text{Mm. } \ddot{\text{Fe}} \bar{\text{A}}_3 \text{ VI } f) = (\text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ VIII } \frac{a+b}{2}) \\ + 9,09 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b).$$

Ziehen wir von dieser Gleichung obige Bc V ab, so erhalten wir:

$$\text{VII) } 17,55 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) = (\text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ VIII } \frac{a+b}{2}) \\ + 3,3 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b).$$

### C.

$$\text{I) } 9,80 (\text{Mm. } \dot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{ H}_3 \text{ N VII } 2) + 4,1 \text{ Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b \\ + 17,9 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) = 0, \text{ und}$$

$$\text{II) } 9,80 (\text{Mm. } \dot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{ H}_3 \text{ N VII } 2) + 7,5 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b) \\ + 9,25 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ X } \frac{b+e}{2}) = 0,$$

durch deren Combination:

$$\text{III) } 17,9 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) = 9,25 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ X } \frac{b+e}{2}) \\ + 3,4 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b).$$

Den 18. August 1866.

### A.

$$\text{I) } 10,6 (\text{Mm. } \dot{\text{Cu}} \ddot{\text{S}} \text{ H}_3 \text{ N VII } 4) + 7,37 (\text{Mm. } \dot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b) \\ + 10,4 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ X } \frac{a+b}{2})^1 = 0, \text{ und}$$

1) Siehe folgende Seite.

$$\text{II) } 10,6 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{H}}_3 \text{N VII } 4) + 4,18 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b) \\ + 18,78 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) = 0,$$

durch deren Combination:

$$\text{III) } 18,78 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) \\ = 10,4 \left( \text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ X } \frac{a+b}{2} \right)^{1)} + 3,2 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b).$$

B.

$$\text{I) } 10,6 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{H}}_3 \text{N VII } 4) + 7,37 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b) \\ + 10,4 \left( \text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ X } \frac{a+b}{2} \right)^{1)} = 0, \text{ und}$$

$$\text{II) } 10,6 (\text{Mm. } \ddot{\text{Cu}} \ddot{\text{H}}_3 \text{N VII } 4) + 5,85 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b) \\ + 5,02 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } h) = 0,$$

durch deren Combination:

$$\text{III) } 5,02 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } h) \\ = 10,4 \left( \text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 \text{ X } \frac{a+b}{2} \right)^{1)} + 1,52 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b).$$

Wird die letzte Gleichung (B III) abgezogen von obiger A III, so entsteht

$$\text{IV) } 18,78 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } i) \\ = 5,02 (\text{Mm. } \text{Fe}_2 \text{Cl}_3, \bar{\text{A}}, \text{VIII } h) + 1,68 (\text{Mm. } \ddot{\text{Co}} \ddot{\text{S}} \text{ II } b).$$

(Schluss im nächsten Heft.)

## IX. Beiträge zur Kenntniss des Stabmagnetismus; von Dr. Heinrich Schneebeli.

Ein großer Fortschritt in der Kenntniss der magnetischen Kräfte und ihrer Wirkungen geschah durch das von Gauss aufgestellte Gesetz über die ideale Vertheilung des magnetischen Fluidums, welches dahin lautet, daß die Wir-

1) Nach den S. 130 mitgetheilten Beziehungen zwischen den verschiedenen

X-Lösungen sind  $10,4 \text{ Mm. X } \frac{a+b}{2}$  gleich  $10,3 \text{ Mm. X } \frac{b+c}{2}$ .

kung magnetischer Körper auf andere Körper so beschaffen ist, daß man sich dieselbe erklären kann aus der Annahme einer Anhäufung der magnetischen Massentheilchen auf der *Oberfläche* des magnetischen Körpers. Für die Wirkungsweise magnetischer Körper ist es nach Feststellung dieses Gesetzes vollkommen gleichgültig, wie man sich die innere Ursache des Magnetismus denkt, ob man entweder zwei magnetische Fluida annimmt, welche in den Moleculen geschieden sind, oder ob man sich jedes Molecul von einem elektrischen Strome umflossen denkt <sup>1)</sup>).

Die Gröfse der Anziehungs- oder Abstofsungskraft, welche zwei magnetische Massentheilchen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  im Abstände  $r$  auf einander ausüben, ist wie bekannt:

$$\frac{\mu_1 \mu_2}{r^2}.$$

Wir können aus dieser Formel sofort zu einer Maafseinheit des magnetischen Fluidums gelangen; es ergiebt dieselbe nämlich folgende Definition:

Wir betrachten diejenige Quantität des magnetischen Fluidums als Einheit, welche auf eine ihr gleiche Quantität, die sich in der Entfernung Eins befindet, die Einheit der Kraft ausübt.

Auf diese Weise haben wir nun freilich eine Maafseinheit für magnetische Fluida gewonnen, die aber für praktische Zwecke von keinem Nutzen ist. Es gelingt nun auf andere Weise, eine allgemeine Maafseinheit und damit auch ein allgemein anwendbares Messungsverfahren für magnetische Kräfte zu erhalten. Einen magnetischen Körper stellen wir uns nach dem Gesetze, das wir im Anfange erwähnt haben, so vor, daß wir uns eine Hälfte desselben mit Nordmagnetismus, die andere Hälfte mit Südmagnetismus bedeckt denken. Wir wollen uns hiebei an einen bestimmten Fall halten, nämlich an unsere Erde. Betrachten wir die Neigung einer Inclinationsnadel an verschiedenen Punkten der Erde, so finden wir dieselbe an zwei Punkten der Erde zu 90°. Man nennt diese

1) Ueber diese Hypothesen und deren Berechtigung vergleiche Wilhelm Weber: Diamagnetismus S. 557 — 574.

beiden ausgezeichneten Punkte die *magnetischen Pole* der Erde. Dieselbe Definition kann man nun auch z. B. auf Stahlmagnete übertragen und also diejenigen Punkte des Magnetes Pole nennen, in welchen die Resultirende aller Elementarkräfte senkrecht zu der Längsrichtung des Stabes steht.

Wesentlich anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir die Wirkung eines Magnetes auf einen sehr entfernten Punkt oder umgekehrt bestimmen. Wir dürfen alsdann die von den einzelnen magnetischen Massentheilchen auf den Punkt ausgeübten Kräfte als parallel betrachten und die unendlich vielen Elementarkräfte, die von der einen Hälfte des Magnets auf den Punkt ausgeübt werden, analog den gravitirenden Massen, summirt und in einen einzigen Punkt des Magnets verlegt denken und den Punkt so wählen, daß die Wirkung der Gesamtkraft in diesem Punkte dieselbe ist, wie diejenige der Elementarkräfte in den verschiedenen Punkten des Körpers. Ganz analog den gravitirenden Massen können wir auch hier den Punkt, in den wir die Gesamtkraft verlegen müssen, *Schwerpunkt* nennen; auch diesen Punkt belegt man aber mit dem Namen *magnetischer Pol* des Körpers. Es würde also bei dieser Auffassung des Namens Pol die Definition für dieselben so lauten: *Die Pole eines Magnets sind diejenigen zwei Punkte, in denen man sich die magnetischen Massentheilchen concentrirt denken kann, ohne an der Wirkung des Magnets auf einen sehr entfernten Punkt etwas zu ändern, oder ganz kurz:*

*Pole eines Magnetes nennt man die Schwerpunkte des freien Nord- oder Südmagnetismus.*

Je nachdem wir also die Wirkung eines Magnets auf einen Punkt seiner Oberfläche oder aber auf einen sehr entfernten Punkt betrachten, erhalten wir zwei verschiedene Punkte, die wir mit dem Namen Pol belegen.

Für den Erdmagnet werden wir die erste Definition annehmen, während wir im Folgenden für die künstlichen Magnete die zweite Definition beibehalten. Von den künst-

lichen Magneteu wollen wir im Folgenden nur die Stabmagnete betrachten, was hier schon ein- für allemal erwähnt werden soll.

Bezeichnen wir alsdann die Menge des freien Nord- und Südmagnetismus, von denen auf demselben Körper immer gleiche Mengen vorhanden sind, mit  $\mu$ , ferner den Abstand der Magnetpole von einander mit  $2l$ , so nennt man das Produkt:

$$M = 2l\mu$$

nach Gauss das *magnetische Moment* des Magnetes.

Haben wir nun nach später zu erläuternden Methoden das magnetische Moment und den Abstand der Magnetpole des zu untersuchenden Magnetes bestimmt, so können wir für denselben sofort die Menge des freien Magnetismus berechnen. Es hat indessen, wie schon erwähnt, diese GröÙe für magnetische Bestimmungen keine Bedeutung, während das magnetische Moment die Wirkung des Magnetes, wenigstens auf entfernte Punkte, vollkommen definiert. Man giebt daher für irgend einen Magnet nur sein magnetisches Moment an und vergleicht die verschiedenen Magnete nach ihren Momenten, eine Vergleichung, die sehr genau und rasch ausgeführt werden kann. Das magnetische Moment Eins bezeichnet man nach Gauss mit dem Namen *absolute Einheit* des Stabmagnetismus. Gauss hat bei den Bestimmungen des magnetischen Moments als Längeneinheit das Millimeter festgesetzt; diese Annahme hat freilich den Nachtheil, daß bei selbst noch kleinen Magneten die Zahl, welche das magnetische Moment angiebt oder also die Zahl der absoluten Einheiten un bequem groß wird. Man kann aber diese Zahl der Uebersichtlichkeit und auch des Vergleichs wegen auf Milligramme reduciren, d. h. das Moment des Magnets durch sein Gewicht (in Milligramm ausgedrückt) dividiren und erhält so die Zahl der absoluten Einheiten, die auf ein Milligramm des Magnetes fallen, eine Zahl, welche dann leichte Uebersicht gewährt.



Hat dann z. B. der Magnet  $A$   $n$  Einheiten per Milligrm.,  
 der Magnet  $B$   $n'$  Einheiten per Milligrm.,  
 so kann man sagen: Der specifische Magnetismus der  
 beiden Magnete verhalte sich wie  $n : n'$ . Die Fruchtbarkeit  
 dieses Messungsverfahrens erhellt am besten aus folgenden  
 Consequenzen, die bezüglich der Kraftmessung aus dem-  
 selben gezogen worden sind. Nämlich:

Wir setzen diejenige magnetische Kraft gleich Eins,  
 welche auf einen um seinen Mittelpunkt (Mitte zwischen  
 den beiden Polen) drehbaren Magnet vom magnetischen  
 Moment Eins das Drehungsmoment Eins (in Millimeter  
 und Milligramm) ausübt.

Die so definirte Krafteinheit nennt man die *absolute  
 magnetische Krafteinheit*, welche also in allgemeinem me-  
 chanischem Grundmaasse ausgedrückt ist.

Es ist evident, daß wir durch diese Definition zu  
 gleicher Zeit auch ein Maass für galvanische Kräfte <sup>1)</sup>  
 nach mechanischem Grundmaasse gewonnen haben, da wir  
 ja die magnetischen Wirkungen galvanischer Ströme stets  
 hervorbringen können durch ideale Magnete.

Das magnetische Moment giebt also ein Maass für die  
 Intensität, mit welcher ein 'Magnet auf entfernte Punkte  
 wirkt. Wir werden uns in Folgendem nicht nur auf die  
 Bestimmung des Momentes beschränken, sondern auch  
 den einen seiner beiden Factoren, der für practische Fälle  
 von großer Bedeutung ist, nämlich den Abstand der  
 Magnetpole, einer besonderen Untersuchung unterwerfen;  
 wir begränzen indess unsere Bestimmungen auf die *per-  
 manenten* Stabmagnete, für welche wenig sichere Angaben  
 vorliegen. Es ist also der Zweck der vorliegenden Arbeit,  
 einen Beitrag zur Kenntniß dieser beiden Größen zu  
 liefern, sowie eine Anwendung davon zu practischen  
 Zwecken anzugeben als Beispiel für die practische Wich-  
 tigkeit einer ausgedehnten Untersuchung in dieser Hinsicht.

1) Ueber Grundmaasse und die daraus abgeleiteten absoluten Maasse  
 vergl. W. Weber, Elektrodynamische Maassbestimmungen. S. 218.

§. 1. Messung des freien Magnetismus auf einigen Stahlmagneten nach absolutem Maafse.

Messungen über den Magnetismus permanenter Stabmagnete nach absolutem Maafse liegen sehr wenige vor; eine systematische Durchführung solcher Bestimmungen ist überhaupt nie versucht worden.

W. Weber <sup>1)</sup> giebt für sehr starke Stahlmagnete die Zahl der absoluten Einheiten per Milligramm zu 400 an, eine Zahl, welche bis jetzt meistens als das Maximum des erreichten Magnetismus angesehen wird und als solche in allen Lehrbüchern zu treffen ist. In neuester Zeit berichtete Waltenhofen <sup>2)</sup> über Versuche mit permanenten Stabmagneten, nach denen es ihm gelungen ist, dünnere Stahlstäbe bis auf die Stärke von 470 Einheiten pr. Milligr. zu bringen.

Diese Zahlen für das magnetische Moment permanenter Stahlmagnete werden aber weit übertroffen von denjenigen für das temporäre Moment von kräftigen Elektromagneten. So erhielt z. B. Weber <sup>3)</sup> folgende Werthe für das temporäre Moment weicher Eisenkerne unter dem Einflusse magnetisirender Kräfte, die in absolutem Maafse ausgedrückt sind:

No.	Magnetisirende Kraft	Magnetisches Moment per Milligramm
1	658,9	911,1
2	1381,5	1424,0
3	1792,0	1547,9
4	2151,0	1627,3
5	2432,8	1680,7
6	2757,0	1722,7
7	3090,0	1767,3.

Es hat nun Neumann <sup>4)</sup> einen Ausdruck aufgestellt für das entstehende magnetische Moment eines Rotations-

1) W. Weber, Resultate des magnet. Vereins 1840, S. 89.

2) A. v. Waltenhofen-Pogg. Bd. 142 S. 263. (In No. 2 pro 1871.)

3) W. Weber, Elektrodynam. Maafsbestimmungen S. 573.

4) Neumann Crelle's Journal Bd. 26.

ellipsoids unter der Einwirkung einer Scheidungskraft  $P$ , der lautet:

$$\mu = \frac{k P}{1 + \varrho S k}$$

worin bedeuten:

$\mu$  das magnetische Moment per Milligramm,

$S$  einen vom Axenverhältniß abhängigen Factor,

$\varrho$  die Dichte

$k$  eine Constante

} der betreffenden Eisen- oder Stahlorte.

Nach den Versuchen von Weber <sup>1)</sup> ergibt sich aber  $k$  abhängig von der GröÙe der Scheidungskraft, und es wird nach seiner Theorie der drehbaren Molecularmagnete, wenn wir mit  $m$  das Maximalmoment, d. h. das Moment, das unter der Einwirkung einer unendlich groÙen Kraft entstehen würde, bezeichnen:

$$k = m \frac{F(P)}{P} \text{ daher } \mu = m \frac{F(P)}{1 + \varrho S m \frac{F(P)}{P}}$$

in welcher Formel für  $P = \infty$ ;  $F(P) = 1$  wird.

Die vorstehende Tabelle wird nun am genauesten durch diese Formel wiedergegeben, wenn wir

$$m = 2324,68$$

setzen, d. h. man findet nach derselben die Gränze der Magnetisirbarkeit des Eisens zu etwa 2325 Einheiten per Milligramm.

Die von Weber beobachtete Tabelle benutzte später Lamont <sup>2)</sup> zu einer Prüfung seiner Formel, die er unter der Voraussetzung ableitet, daß die Zunahme des magnetischen Momentes bei wachsender Stromintensität proportional sey der Differenz  $M$  des vorhandenen  $\mu$  und dem Maximum  $m$  des zu erreichenden Magnetismus, und welche lautet:

$$\mu = m \left\{ 1 - e^{-k i} \right\}.$$

1) W. Weber, Elektrodynam. Maafsbestimmungen insbesondere über Diamagnetismus. S. 573.

2) Lamont, Magnetismus (Bd 15 der Encycl.) S. 47.

Es ergibt sich aus der vorstehenden Tabelle nach dieser Formel:

$$m = 1808,2 \text{ Einheiten per Milligramm.}$$

Vermittelst einer andern Formel erhält Waltenhofen<sup>1)</sup> die Gränze der Magnetisirbarkeit des Eisens, indem er sämtliche vorhandene Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Stromstärke und inducirtem Magnetismus zu deren Bestimmung benutzt:

$$m = 2125 \text{ absolute Einheiten per Milligramm.}$$

Die beim Eisen berechneten Maximalwerthe des Magnetismus sind sämtlich beinahe fünfmal größer, als die beim Stahl als solche bezeichneten Werthe.

Zufällig wurde nun in unserm Laboratorium eine gewöhnliche magnetische Nähnadel auf ihren specifischen Magnetismus geprüft und dabei ein so großer Werth gefunden, daß es geboten war, die Sache weiter zu verfolgen.

Wir werden im folgenden Paragraphen eine Formel ableiten, aus der sich das magnetische Moment von Magneten bestimmen läßt. Es lautet dieselbe, wenn wir von Gliedern höherer Ordnung absehen:

$$M = \frac{\frac{1}{2} r^3 T \operatorname{tg} \varphi}{1 + 2 \frac{\lambda^2}{r^3}}.$$

Hierin bedeuten:

$T$  die horizontale Intensität des Erdmagnetismus an dem Orte, wo die Versuche ausgeführt werden;  $\varphi$  den Ablenkungswinkel einer Magnetenadel, der hervorgebracht wird durch den zu untersuchenden Magnet, der sich in der Entfernung  $r$  östlich oder westlich von derselben horizontal von Osten nach Westen hingelegt befindet, und endlich

$2\lambda$  den Abstand der Magnetpole des Magnetes, den wir zu 0,85 seiner Länge annehmen.

Die horizontale Intensität des Erdmagnetismus in Zürich

1) Waltenhofen, Pogg. Ann. Bd. 137 S. 517.

rich (in einem Zimmer des ersten Stockwerkes des eidg. Polytechnicums) bestimmte Hr. Prof. Kohlrausch vermittelst seines compensirten Magnetometers<sup>1)</sup> zu 1,9781. Durch Vergleichung hiermit mittelst desselben Instruments fand ich für den Ort der folgenden Beobachtungen die Intensität = 1,9735.

Eine große Magnetnadel, die wir später zu den Bestimmungen über Polabstand benutzen werden, wurde auch auf ihr magnetisches Moment geprüft. Wie aus den S. 158 mitgetheilten Zahlen hervorgeht, ergibt sich aus den beiden Ablenkungen

94,7 bei einer Entfernung des Magnets von 500 Mm.

187,9    "    "    "    "    "    "    400    "

der Entfernung der Scale vom Spiegel 2010 Mm. und dem Gewichte von 3260 Milligramm *das magnetische Moment zu 855 Einheiten per Milligramm*, also mehr als das Doppelte des gewöhnlich als Maximum des permanenten Magnetismus bezeichneten.

Es wurden ferner 5 englische Nähnadeln, wie man sie gewöhnlich kauft, durch Streichen an einem Lamellenmagnet magnetisirt und untersucht. Die Resultate sind:

Nadel	Länge	Gewicht		Absolute Einheit per Milligrm.
1	25,5 Mm.	0,060	Grm.	750
2	35,5 "	0,0585	"	710
3	66,5 "	0,601	"	850
4	38,7 "	0,174	"	680
5	44,5 "	0,207	"	720.

Man glaubte die magnetische Masse der Nadel noch erhöhen zu können, wenn man sie glashart machte, es zeigte sich indessen kein erheblicher Unterschied. Noch größere Zahlen ergaben dünne Stricknadeln. Die Versuche mit zwei gewöhnlichen Stricknadeln von folgenden Dimensionen:

1) Kohlrausch, Nachrichten der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 18. Jan. 1871. No. 1.



	Länge	Durchmesser	Gewicht
1. Nadel:	210 Mm.	1,75 Mm.	4195 Milligrm.
2. „	198 „	0,83 „	1055 „

ergaben:

1. Nadel: 4082000 Einh. oder 975 per Milligrm.

2. „ 1121000 „ „ 1060 „ „

Mit der dünnen Nadel hat man also schon die Hälfte des oben angegebenen Maximums des temporären Magnetismus erreicht. Es wurde nun noch folgender Versuch angestellt: die Nadel 1 wurde in der Mitte entzwei gebrochen und das magnetische Moment beider Hälften bestimmt:

Die erste Hälfte ergab: 1578000 Einheiten.

„ zweite „ „ 1565000 „

Im Ganzen: 3143000.

Es wurden nun beide Hälften noch einmal neu magnetisirt, um sie wieder auf das Maximum zu bringen, da vielleicht durch Erschütterungen beim Brechen ihr Magnetismus schr geschwächt worden.

Die Summe blieb dennoch kleiner, als der Magnetismus der ganzen Nadel war, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

1. Hälfte ergab: 1634000 absolute Einheiten.

2. „ „ 1625000 „ „

Zusammen: 3259000.

Die zweite, dünnere Nadel wurde ganz denselben Manipulationen unterworfen; hingegen ergaben ihre beiden Hälften, als man sie wieder neu magnetisirt hatte, beinahe genau wieder denselben Werth wie die ganze Nadel:

1. Hälfte 574000 Einheiten

2. „ 563000 „

Zusammen: 1137000.

Die erste Hälfte wurde nun noch einmal gebrochen und es wurde das magnetische Moment der beiden Theile, nachdem man sie wieder neu magnetisirt hatte, gefunden zu:

473000 Einheiten;

also wieder bedeutend weniger, als für die gesammte Hälfte. Es geht demnach aus diesen Versuchen hervor, daß, sobald das Verhältniß des Durchmessers zur Länge unter einen gewissen Werth gesunken ist, das magnetische Moment von Stäben, den Massen derselben proportional gesetzt werden darf, wie es auch die Theorie verlangt.

Betrachten wir nämlich die Formel, die Neumann <sup>1)</sup> für das magnetische Moment eines Ellipsoïdes aufstellt:

$$\mu = \frac{k v P}{1 + k q S}$$

worin, wenn mit  $r$  die Axe des größten Kreisschnittes und mit  $\sqrt{r^2 - \lambda^2}$  die Länge der Rotationsaxe bezeichnet und ferner:  $\sqrt{1 - \left(\frac{r}{\lambda}\right)^2} = \sigma$  gesetzt wird,

$$S = 4 \pi \sigma (\sigma^2 - 1) \left\{ \frac{1}{2} \log \frac{\sigma + 1}{\sigma - 1} - \frac{1}{\sigma} \right\},$$

so sehen wir, daß sobald  $r$  gegen  $\sqrt{r^2 - \lambda^2}$  verschwindet,  $\sigma = 1$  und  $S = 0$  wird, was nichts anderes bedeutet, als  $\mu$  wird proportional dem Volumen  $v$  oder der Masse deselben.

In unserem Falle beträgt für

die erste Nadel  $S = 0,00170$

die zweite Nadel  $S = 0,000504$

indem wir nämlich die Stäbe in Ellipsoide von gleichem Volumen und gleicher Länge verwandeln.

Freilich haben wir nun noch keinen Anhaltspunkt über die GröÙe des zweiten Gliedes des Nenners, indem ja die GröÙe  $k$  keine Constante ist, sondern nach den Versuchen Weber's <sup>2)</sup> eine Function der Scheidungskraft, und nach Riecke <sup>3)</sup> ferner noch abhängig ist vom Axenverhältniß und zwar so, daß  $k$  zunimmt, wenn  $S$  abnimmt. Es geht indessen aus den Versuchen hervor, daß für die zweite Nadel der Fehler, der mit Weglassung dieses Gliedes entstehen würde, jedenfalls in die Fehlergränze der Beobachtung hineinfällt.

1) Neumann, l. c.

2) Weber, l. c.

3) Riecke, Diese Ann. Bd. 141 S. 453.

§. 2. Bestimmung der Lage der Magnetpole in Stabmagneten.

Die Lage der Magnetpole in Stäben hängt eng mit der Vertheilung des Magnetismus auf denselben zusammen, indem sobald das Gesetz der magnetischen Vertheilung bekannt ist, damit auch sofort die Lage dieser ausgezeichneten Punkte festgesetzt ist. Es ist indeß, trotz vieler Bemühungen, noch nicht gelungen, dieses Gesetz definitiv festzustellen, sondern die erlangten Resultate geben uns im Allgemeinen nur einen annähernden Begriff über die ideale Anhäufung des Magnetismus. Die Versuche über die Vertheilung des Magnetismus auf Stabmagneten geschahen im Wesentlichen nach folgenden drei Methoden, nämlich durch:

1) Abreißen eines an verschiedene Punkte des Magnetes angelegten Eisenstücks. (Hooke.)

2) Schwingungen einer kleinen Magnetnadel unter der Einwirkung verschiedener Punkte des zu untersuchenden Magnetes. (Coulomb.)

3) Induction in einer Spirale, die auf den Magnetstab auf verschiedenen Punkten aufgesetzt wird. (Lenz und Jacobi; Rothlauf.)

Die ersten Versuche, in dieser Richtung einiges Licht zu verbreiten, gingen von Coulomb aus, dessen Resultate Biot mit seiner Theorie übereinstimmend fand, welche ergab, dass die Intensität des Magnetismus eines sehr dünnen Stabes im Abstände  $x$  vom Ende gegeben werde durch die Formel:

$$J_x = A \{ \mu_x - \mu^2 l - x \}$$

worin  $A$  und  $\mu$  Constanten und  $l$  die halbe Länge des Stabes bedeuten; d. h. die Intensität nimmt von der Mitte hin zu nach einer Kettenlinie. Dieselben Resultate findet Green aus seiner Theorie und auch Lamont<sup>1)</sup> aus seinen experimentellen Untersuchungen.

Andere Physiker erhielten ähnliche, theils aber auch

1) Lamont, Magnetismus. S. 161 usw.

abweichende Resultate, so daß bis jetzt die Frage über die Vertheilung des Magnetismus auf Stäben noch als eine offene bezeichnet werden kann.

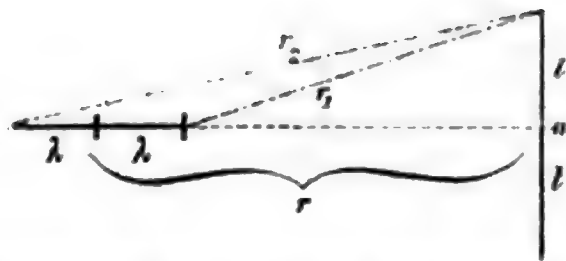
Wir können nun aber, ohne das Vertheilungsgesetz des magnetischen Fluidums zu kennen, doch die Lage der magnetischen Pole bestimmen. Wir dürfen nämlich immer die Annahme machen, daß, wo sich auch der wirkende Punkt außerhalb des Magnetes befinde, seine Wirkung nur auf einen einzigen Punkt des Magnetes ausgeübt werde. Freilich wird dann bei verschiedener Entfernung desselben, der Angriffspunkt der ausgeübten Kraft sich verschieben und nur bei unendlicher Entfernung mit dem Pol des Magnetes zusammenfallen. Wenn wir aber auch bei praktischen Bestimmungen die Kraft nicht aus unendlicher Ferne wirken lassen, so wird doch schon bei einer Entfernung des Punktes, die gegenüber der Länge des Magnets beträchtlich ist, der Angriffspunkt der Kraft nicht erheblich von dem Pole des Magnetes abweichen, so daß wir angenähert diesen Angriffspunkt mit dem Pol identificiren können, was wir auch im Folgenden thun wollen <sup>1)</sup>.

*a. Ablenkungsmethode.* Eine Methode zur Bestimmung des Abstandes der Magnetpole in Stäben ergibt sich aus folgender einfachen Betrachtung:

- 1) Wenn nun auch Lamont (Magnetismus S. 294) nach ähnlichen Ueberlegungen sagt:

„Daher kommt es, daß die strenge Lösung der Probleme, welche im Magnetismus behandelt werden, durch die Einführung der Pole weder vereinfacht noch erleichtert wird und mithin auch die Bestimmung der Lage der Pole von keiner Wichtigkeit ist.“

so darf man eine solche Behauptung jedenfalls anzweifeln, da wie er selbst dann anführt, Lambert, Kupffer und Coulomb im Allgemeinen die Pole außerhalb des Magnetes fanden und nur Dalla Bella dieselbe innerhalb der Magnete legte. Es ist nach solchen Facten jedenfalls auch für die Theorie und nicht nur für practische Fälle von Wichtigkeit, die Lage dieses Punktes, wenn auch nur angenähert, experimentell zu bestimmen, was, soviel mir bekannt ist, noch keineswegs ausgeführt wurde.



Es sey in nebenstehender Figur  $m$  eine kurze Magnetnadel. Nun nähere man derselben senk-

recht zum magnetischen Meridian den zu untersuchenden Magnet.

Bezeichnen wir mit  $M$  das magnetische Moment des Magnetes, mit  $\lambda$  den halben Abstand der Magnetpole, mit  $r$  den Abstand der Mitte des Magnets von der beweglichen Magnetnadel und endlich mit  $m$  das magnetische Moment der Nadel so wird für das Drehungsmoment des Magnets auf die Nadel folgender Ausdruck erhalten:

$$\frac{m M}{2} \left\{ \frac{r - \lambda}{r_1^3} - \frac{r + \lambda}{r_2^3} \right\}.$$

Bei der Einwirkung des Magnets auf die Nadel wird dieselbe aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkt; wir wollen annehmen um den Winkel  $\varphi$ . Es werden dadurch die Abstände  $r_1$  und  $r_2$  um die GröÙe  $l \sin \varphi$  verändert; da wir aber Spiegelablesung benutzen und ferner  $l$  sehr klein ist, dürfen wir dieses Glied gegenüber den angewandten Entfernungen vernachlässigen. Wenn wir nun die obige Gleichung entwickeln und Glieder höherer Ordnung vernachlässigen, so erhalten wir für das Drehungsmoment:

$$\psi = \frac{2 m M}{r^3} \left( 1 + \frac{2 \lambda^2}{r^2} \right).$$

Die GröÙe dieses Drehungsmomentes läßt sich aber auch noch auf eine andere Weise ausdrücken. Es muß nämlich die Wirkung des Magnets, welche bestrebt ist, die Nadel senkrecht zum magnetischen Meridian zu stellen, bei einer bestimmten Ablenkung  $\varphi$  compensirt werden durch die Wirkung der horizontalen Componente des Erdmagnetismus. Bei dieser Gleichgewichtsstellung der Nadel muß daher seyn:

$$\psi \cos \varphi = T m \sin \varphi$$

wenn wir mit  $T$  die horizontale Componente des Erdmagnetismus bezeichnen. Aus diesen beiden Gleichungen folgt:



$$M = \frac{\frac{1}{2} T r^3 \operatorname{tg} q}{1 + \frac{2 \lambda^2}{r^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad I.$$

Wenn wir nun mit demselben Magnet eine Ablenkung der Nadel aus der Entfernung  $r_1$  bewirken, so wird sich in Gleichung (I) weiter nichts ändern als der Ausschlagswinkel  $q$ , der die GröÙe  $q_1$  erreichen möge. Wir haben alsdann für das magnetische Moment des Magnetes eine zweite Gleichung:

$$M = \frac{\frac{1}{2} T r_1^3 \operatorname{tg} q_1}{1 + \frac{2 \lambda^2}{r_1^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad Ia.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich nun sofort

$$2 \lambda^2 = \frac{r_1^3 \operatorname{tg} q_1 - r^3 \operatorname{tg} q}{r^3 \operatorname{tg} q - r_1^3 \operatorname{tg} q_1} \cdot r_1^2 r^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad II.$$

Vermittelst dieser Methode wurden nun die folgenden Bestimmungen ausgeführt und nach Formel II die Werthe der Polabstände berechnet. Als Magnetnadel benutzte man den ringförmigen Magnet des Wiedemann'schen Galvanometers, der an einem sehr feinen Coconfaden aufgehängt ist, dessen Torsion bei der Kleinheit der Ausschläge zu vernachlässigen war. Senkrecht zum magnetischen Meridian lag die Schiene, auf welche die zu untersuchenden Magnete gelegt wurden; sie besitzt in der Mitte einen kreisförmigen Ausschnitt, in dessen Centrum die Magnetnadel sich befand. Dieselbe war von der Mitte aus von 100 zu 100 Millimeter mit etwa 2 Millimeter weiten Löchern versehen, deren Abstände mit dem Kathetometer genau bestimmt wurden.

Bei dem angewendeten Verfahren kommen indess nur die Entfernungen der symmetrischen Punkte auf beiden Seiten von einander in Betracht; es betrug deren Abstand, wenn man die Löcher von einem Ende aus fortlaufend mit den Buchstaben des Alphabets bezeichnet:

$$ak = 1399,73 \text{ Millimeter}$$

$$bi = 1198,57 \quad "$$

$$ch = 999,47 \quad "$$

$$dg = 799,43 \quad "$$

$$ef = 599,59 \quad "$$

Für jeden der zu untersuchenden Magnete wurde eine kleine Messinghülse mit Klemmschraube angefertigt, die in der Mitte einen ungefähr 4 Mm. langen Stift hatte, der genau in die Löcher der Schiene paßte. Auf diese Weise glaube ich diejenige Genauigkeit und Präcision für die Versuche erlangt zu haben, die man für dieselben fordern muß; indem ja der Polabstand nur aus einem Correctionsglied bestimmt werden soll. Vermittelst dieser Vorrichtung läßt sich auch das für solche Versuche von größter Bedeutung werdende Commutiren sehr leicht ausführen. Das Verfahren, das man einschlug, muß ich etwas eingehender behandeln, da es zu einem Kriterium über die Methode dienen muß.

Es wurde der zu untersuchende Magnet z. B. bei *c* aufgesteckt und die Ablenkung der Nadel  $B_1$  beobachtet; nun wird commutirt, d. h. der Magnet um seinen Stift um  $180^\circ$  gedreht; es wird die Magnetnadel auf die andere Seite abgelenkt, die auf der Scale abgelesene Zahl sey  $B_1'$ . Ebenso verfährt man bei *d* und endlich auch auf den symmetrischen Punkten *g* und *h* und erhält folgende Fernrohrablesungen:  $B_2, B_2'; B_3, B_3'; B_4, B_4'$ . Sollte man vielleicht während einer Tageszeit beobachten, wo die Aenderungen des Erdmagnetismus bedeutend sind, was man übrigens aus den erhaltenen Zahlen ansehen kann, so thut man wohl, die Beobachtungen einigemal in umgekehrter Reihenfolge zu wiederholen, indem sich dann der Einfluss derselben compensirt. Gewöhnlich wurden bei den vorliegenden Versuchen drei Sätze nacheinander gemacht und die Mittel aus denselben genommen. Subtrahiren wir nun die  $B$  von den  $B'$  und halbiren diese Differenz, so erhalten wir den Ausschlag, den die Nadel auf die Distanz giebt, in welcher sich der Stift von derselben befindet und zwar

unabhängig von einer etwaigen unsymmetrischen Lage des Stiftes gegen den Magnet. Es seyen die so erhaltenen Zahlen  $b_1, b_2, b_3, b_4$ . Befindet sich die Nadel genau in der Mitte zwischen den symmetrischen Punkten, so muß  $b_1 = b_4$  sein und ebenso  $b_2 = b_3$ ; gewöhnlich ist dies aber nicht der Fall; bilden wir nun

$$b = \frac{b_1 + b_4}{2} \text{ und } \beta = \frac{b_2 + b_3}{2},$$

so erhalten wir diejenige Ablenkung, die statthaben würde, wenn wir die Ablenkungen aus den genau bekannten Entfernungen  $\frac{ck}{2}$  und  $\frac{dg}{2}$  hervorbringen würden. Um nun die Ablenkungswinkel zu erhalten, haben wir diese Zahlen zu dividiren durch den doppelten Abstand der Scale vom Spiegel. Es vereinfacht sich aber in unserem Falle die Rechnung; da nämlich in unserm Ausdruck für  $\lambda \operatorname{tg} \varphi$  und  $\operatorname{tg} \varphi_1$  sowohl im Nenner, als auch im Zähler in jedem Gliede als Factor vorkommen, dürfen wir für die Tangenten die an der Scale beobachteten Ausschläge setzen, nachdem wir jeden Ausschlag  $b$  um  $\frac{1}{4} \frac{b^3}{A^2}$  verringert haben, wo  $A$  den Abstand des Spiegels von der Scale bedeutet.

Das Gesagte will ich an einem Beispiel erläutern. Die schon früher erwähnte Magnetnadel von der Länge 141,0<sup>mm</sup> wurde auf die Punkte  $c, d, g, h$  gelegt und im Mittel folgende Tabelle gefunden:

Bestimmung der Polabstände:

	$B$	$B_1$	$b$
$c$	310,3	502,5	192,2
	310,7	503,2	192,5
$d$	214,6	597,1	382,5
	214,8	598,0	383,2
$g$	224,2	594,5	370,3
	222,2	592,4	370,2
$h$	315,4	502,0	186,6
	315,6	502,5	186,9.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß sich die Nadel nicht genau in der Mitte zwischen den symmetrischen Punkten befindet, sondern etwas näher den Punkten *c* und *d*. Bilden wir nun die Mittel aus den beiden Versuchsreihen, so ergeben sich für die Abstände:

$\frac{ch}{2}$  die Ablenkung zu 94,775 Scalentheilen.

$\frac{dg}{2}$  " " " 188,275 "

Aus der für eine Anzahl von Ausschlägen ein für allemal berechneten Tabelle für das Correctionsglied entnimmt man nun durch Interpolation den Werth derselben für die obigen Ausschläge und es werden so die corrigirten Ausschläge

$$b^1 = 94,720 \text{ und } \beta^1 = 187,850$$

woraus sich nun nach Formel II  $\lambda$  ergibt zu:

$$\lambda = 58,2 \text{ Mm.}$$

Es beträgt demnach der Abstand der beiden magnetischen Pole der Nadel:

$$2\lambda = 116,4 \text{ Mm.}$$

Zwei andere solche Beobachtungssätze ergaben ziemlich übereinstimmend:

$$2\lambda = 126,0$$

$$2\lambda = 119,0$$

Im Mittel also: 120,5 Mm.

Diese Methode verwandte man nun, um folgende Frage zu beantworten: Wie hängt die Lage der Magnetpole in parallelepipedischen Stahlstäben von dem Härtegrad derselben ab? Zu diesem Zwecke liefs ich mir von demselben quadratischen Stahlstab zwei Stücke abschneiden. Die Dimensionen derselben waren:

Seite des Querschnitts 4,8 Mm.

Stab No. 1 Gewicht: 18,730 Gram. Länge 103,0 Mm.

Stab No. 2 Gewicht: 19,090 Gram. Länge 102,55 Mm.

Die Stäbe wurden an einem sehr starken Elektromagnet gestrichen und nachher, um die Magnetisirung gleichmäfsig zu machen, in die Spiralen des Apparats

hineingelegt. Es sey übrigens hier bemerkt, daß ich dieselbe Stärke der beiden Magnete erreichte, wenn ich sie nur an einem 25 Pfund schweren Lamellenmagnete strich.

Die beiden Stäbe wurden immer derselben Manipulation unterworfen; man untersuchte dieselben in folgenden drei Zuständen:

- 1) gewöhnlich, wie sie aus der Fabrik geliefert werden;
- 2) glashart, indem man sie weißglühend plötzlich in Wasser tauchte, und endlich
- 3) weich, indem man sie in einem Kohlenbecken bis zur Weißgluth erhitze und nachher hermetisch verschlossen erkalten ließ.

Die Bestimmungen mit diesen beiden Magneten lieferten folgende Resultate:

Magnet No. I.		Magnet No. II.	
	$\lambda$		$\lambda$
Gewöhnlich	43,38		41,50
	43,14		41,18
	<u>43,26</u>		<u>41,34</u>
	$k = \frac{\lambda}{2} = 0,840$		$k = 0,803$
Glashart	43,33		40,68
	46,05		44,41
	44,98		43,10
	<u>44,80</u>		<u>42,73</u>
	$k = 0,870$		$k = 0,830$
Weich	42,88		43,81
	43,07		44,67
	<u>42,98</u>		<u>44,24</u>
	$k = 0,834$		$k = 0,859.$

Bei dem Magnet No. I zeigt sich mit der Härte eine regelmäßige Zunahme des Polabstandes, hingegen bei dem zweiten Magneten sind die Verhältnisse unregelmäßiger. Indessen fallen die Abweichungen, wie aus den mitgetheilten Zahlen hervorgeht, so ziemlich in die Fehlergrößen der Beobachtung hinein, so daß sich kein evidenten Unterschied des Polabstandes bei verschiedenen



Härtegraden herausstellt. Im Mittel aus allen Beobachtungen würde sich ergeben:

$$\begin{array}{l} \text{Magnet I.} \\ k = 0,848 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Magnet II.} \\ k = 0,831. \end{array}$$

Die Stärke der Magnete variierte bei den Versuchen zwischen 190 und 230 Einheiten per Milligramm, je nach dem Härtegrad derselben, so nämlich, daß bei glashartem Zustand das Maximum erreicht wurde.

*b. Vermittelt der Tangentenbussole.* Wie bekannt, gilt für eine Tangentenbussole das Tangentengesetz nur, wenn entweder die Nadel der Bussole gegenüber dem Durchmesser der Windungen sehr klein ist, oder auch die Ausschläge bei einer nicht sehr kleinen Nadel unter einer bestimmten Gränze bleiben. Die erste Bedingung ist practisch meistens nicht genügend erfüllt, man ist daher gezwungen, für genaue Bestimmungen mit größern Ausschlägen eine Correction anzubringen. Schon vor geraumer Zeit<sup>1)</sup> ist deshalb durch verschiedene Physiker und Mathematiker, Hädenkamp, Helmholtz, Bravais, Kinkelin und Andere das Wirkungsgesetz eines kreisförmigen Stromleiters auf eine nicht unendlich kurze Nadel aufgestellt worden. Es zeigte sich aus diesen mathematischen Betrachtungen, daß die Intensität des Stromes, der die Windungen durchfließt, nicht proportional ist der Tangente des Winkels, sondern daß für größere Ausschläge die Intensität zu klein angezeigt wird. Die Correction, die man an die abgelesenen Winkel anzubringen hat, läßt sich nicht in geschlossener Form ausdrücken, sondern es gelingt deren Ermittlung nur durch Reihenentwicklung. Von dieser Reihe braucht man indess bei nicht gar zu langer Nadel nur das erste Glied als Correctionsglied. Gerade diese Nichtübereinstimmung des Tangentengesetzes mit der Intensität kann nun dazu benutzt werden, die Entfernung der Magnetpole von einander zu bestimmen. Es enthält nämlich das erste Corrections-

1) Das Gesetz wurde zuerst von Hädenkamp in Grunerts Archiv Bd. 21 entwickelt.

glied diese GröÙe, und können wir den Zusammenhang zwischen Stromintensität und Ausschlag der Tangentenbussole feststellen, so ist damit auch das Correctionsglied bestimmt.

Lassen wir also einen Strom durch eine Tangentenbussole gehen, so wird mit Weglassung höherer Glieder die Intensität desselben gegeben durch

$$(1) \quad J = A \operatorname{tg} \varphi \{ 1 + B \sin^2 \varphi \}$$

worin:

$$A = \frac{r T}{2 n \pi} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{a^2}{r^2} - \frac{1}{3} \frac{b}{r^2} - \frac{3}{4} \frac{\lambda^2}{r} \right\}^1) \quad B = \frac{15}{4} \frac{\lambda^2}{r^2}$$

wenn wir mit  $2 \lambda$  den Abstand der Magnetpole der Nadel, mit  $r$  den Halbmesser der Windungen,  $2 a$  die Breite und  $2 b$  die Höhe des rechteckigen Querschnitts der Windungen bezeichnen.

Geht nun derselbe Strom durch ein Galvanometer mit Spiegelablesung, so dürfen wir ohne weiteres die Stromintensitäten den erhaltenen Ausschlägen proportional setzen; indem ja, wie aus obiger Formel hervorgeht, das zweite Glied für so kleine Ausschläge, wie man sie bei Spiegelablesung benutzt, vernachlässigt werden kann. Freilich hat man dann immer noch die Ausschläge nach der Formel:

$$a_0 = a \left( 1 - \frac{1}{4} \frac{a^2}{A^2} \right)$$

auf Tangenten zu reduciren. Der so berechnete Ausschlag  $a_0$  kann dann für die Stromintensität  $J$  gesetzt werden, wenn es nur auf Vergleichung ankommt.

Durchfließt somit derselbe Strom eine Tangentenbussole und ein Galvanometer, und beobachtet man am ersteren den Ausschlag der Nadel, auf dem zweiten durch Spiegelvorrichtung die Ablenkung des Magnetes in Scalentheilen, so ergibt sich aus diesen beiden GröÙen eine Gleichung von der Form:

$$J_1 = A \operatorname{tg} \varphi_1 \{ 1 + B \sin^2 \varphi_1 \}$$

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. Bd. 141, S. 457.

Für eine zweite Stromintensität ergibt sich wieder eine Gleichung von obiger Gestalt:

$$J_2 = A \operatorname{tg} \varphi_2 \{ 1 + B \sin^2 \varphi_2 \}.$$

Wir können auf diese Weise eine ganze Reihe solcher Gleichungen aufstellen, und es besteht nunmehr unsere Aufgabe darin, aus einer Reihe solcher Bestimmungen den wahrscheinlichsten Werth für die beiden Constanten  $A$  und  $B$  zu finden. Kennen wir z. B.  $B$ , so erhalten wir sofort:

$$\frac{\lambda}{r} = \sqrt{\frac{1}{15}} B$$

Nach der Methode der kleinsten Quadrate erhalten wir den wahrscheinlichsten Werth für  $A$  und  $B$ , wenn die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum ist, d. h. wenn:

$$R = \sum \{ J - A \operatorname{tg} \varphi - B_1 \operatorname{tg} \varphi \sin^2 \varphi \}^2 = \text{Minimum.}$$

Dies findet statt für:

$$\frac{dR}{dA} = 0$$

$$\frac{dR}{dB_1} = 0$$

Führen wir die Differentiation aus, so ergibt sich aus den beiden Gleichungen:

$$\text{I. } B_1 = \frac{\sum J \operatorname{tg} \varphi \sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sin^2 \varphi - \sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sum J \operatorname{tg} \varphi \sin^2 \varphi}{[\sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sin^2 \varphi]^2 - \sum \operatorname{tg}^4 \varphi \sin^4 \varphi \sum \operatorname{tg}^2 \varphi}$$

$$\text{II. } A = \frac{\sum J \operatorname{tg} \varphi \sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sin^4 \varphi - \sum J \operatorname{tg} \varphi \sin^2 \varphi \sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sin^2 \varphi}{\sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sum \operatorname{tg}^4 \varphi \sin^4 \varphi - (\sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sin^2 \varphi)^2}$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhält man den wahrscheinlichsten Werth von  $B$  zu:

$$\text{III. } B = \frac{B_1}{A} = \frac{\sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sum J \operatorname{tg} \varphi \sin^2 \varphi - \sum J \operatorname{tg} \varphi \sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sin^2 \varphi}{\sum J \operatorname{tg} \varphi \sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sin^4 \varphi - \sum J \operatorname{tg} \varphi \sin^2 \varphi \sum \operatorname{tg}^2 \varphi \sin^2 \varphi}$$

woraus dann:

$$\frac{\lambda}{r} = \sqrt{\frac{4}{15}} B$$

Zur Spiegelbeobachtung diene ein Wiedemann'sches Galvanometer, dessen beide Spiralen gegen einander ein-

geschaltet waren, da die angewandte Tangentenbussole für grössere Ausschläge sehr starke Ströme verlangte.

Durch geeignete Veränderung ihres Abstandes konnte dann die Wirkung der Spulen zu passender Grösse geregelt werden.

Als elektromagnetische Kraft dienten zwei große Bunsen'sche Becher, deren Strom durch einen Rheostaten verändert werden konnte. Gewöhnlich benutzte man für eine Versuchsreihe vier verschiedene Intensitäten, die an der Tangentenbussole ungefähr den Ausschlägen  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  entsprachen.

Bei diesen Versuchen wurde auch der Commutator angewendet, der wesentlich zur Genauigkeit der Beobachtungen beiträgt; es befand sich derselbe, sowie auch der Rheostat, neben dem Fernrohr, so daß Ein Beobachter die Versuche durchführen konnte.

Die benutzte Tangentenbussole besitzt 16 Umwindungen und hat einen mittlern Durchmesser von 316,5 Mm. Die Nadel, deren Polabstand zuerst bestimmt wurde, hat eine Länge von 141,0 Mm. (es war die schon früher benutzte Nadel) und liegt in einem Agathütchen auf einer Stahlspitze auf. Um das Verfahren klar zu machen, will ich eine Beobachtungsreihe hier anführen:

Tangentenbussole				Spiegelgalvanometer	
Ablenkung				Abgelesener	Scalentheil
gewöhnlich		commutirt		gewöhnlich	commutirt
I. Spitze	II. Spitze	I. Spitze	II. Spitze		
14,8	14,9	14,8	14,7	460,0	505,9
28,7	28,6	29,1	29,3	430,0	534,2
43,9	43,8	44,8	44,8	377,9	585,0
58,7	58,9	57,3	57,3	290,1	662,0

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich nun:

Tangentenbusssole	Ablenkung des Spiegel- Galvanometers
$\varphi_1 = 14^\circ 48'$	$c_1 = 22,95$
$\varphi_2 = 28 \ 56$	$c_2 = 52,08$
$\varphi_3 = 44 \ 19$	$c_3 = 103,47$
$\varphi_4 = 58 \ 03$	$c_4 = 185,55$

Berechnen wir nun nach der Formel II und III die Constanten  $A$  und  $B$ , so erhalten wir für dieselben folgende Werthe

$$A = 84,286$$

$$B = 0,51921$$

Es würde uns also bei einer Ablenkung  $\varphi$  der Nadel der Tangentenbusssole die entsprechende Intensität in Scalentheilen ausgedrückt gegeben durch:

$$J = 84,286 \operatorname{tg} \varphi \{ 1 + 0,51921 \sin^2 \varphi \}$$

Wir können nun rückwärts aus dieser Formel für die obigen vier Winkel die zugehörigen Ausschläge des Spiegelgalvanometers berechnen; es liefert uns diese Rechnung eine Controle für die Richtigkeit der Constanten und ferner ein Kriterium über die Zulässigkeit der Annahme, daß wir von der Reihe, selbst für eine so lange Nadel, nur das erste Glied zu berücksichtigen brauchen. Die Berechnung ergab:

	$\varphi = 14^\circ 48'$	$28^\circ 56'$	$44^\circ 19'$	$58^\circ 3'$
$J$ {	berechnet 23,02	52,24	103,15	185,66
	beobachtet 22,95	52,08	103,47	185,55
	Diff. + 0,07	+ 0,16	— 0,32	+ 0,11

Es bleibt uns nun nur noch übrig, aus den Constanten die gesuchte Gröfse  $\lambda$  zu berechnen.

Man erhält für dieselbe:

$$\lambda = r \sqrt{\frac{4}{15} B} = 58,86 \text{ Mm.}$$

Also ist der Abstand der Magnetpole dieser Nadel = 117,7 Mm. Aus einer Reihe anderer Bestimmungen mit derselben Nadel ergaben sich ziemlich übereinstimmende Resultate, nämlich:



No. II. Abstand der Magnetpole  $2\lambda = 123,1$

„ III. „ „ „ „  $= 118,2$

„ IV. „ „ „ „  $= 119,8$

Im Mittel also aus 4 Reihen  $2\lambda = 119,7$

und das Verhältniß der Länge der Nadel zu ihrem Polabstand  $k = 0,848$ , während wir nach der ersten Methode für diese Nadel fanden  $k = 0,854$ .

Hr. Prof. Kohlrausch, durch dessen Anregung ich diese Versuche an die Hand nahm, hat schon vor längerer Zeit eine solche Bestimmung ausgeführt und mir dieselbe zur Benutzung überlassen.

Die Dimensionen seiner Apparate betrugen:

Mittlerer Durchmesser der Windungen der Tangentenbussole 258,4.

Länge der Magnetnadel:  $l = 40$  Mm.

Er erhielt folgende Resultate:

Tangentenbussole	Spiegelgalvanometer	
	Aus Schlag	
$\varphi$	in Scalentheilen	in Graden $\alpha$
$61^\circ 53'$	399,45	$5^\circ 44',19$
$64 \quad 28,5$	218,35	$3 \quad 10,27$
$29 \quad 33'$	115,65	$1 \quad 40,89$
$13 \quad 25,5$	48,10	$0 \quad 42,00$

Während wir im vorigen Beispiel die reducirten Scalentheile als Intensitäten setzten, nahmen wir hier die Tangenten der Winkel  $\alpha$ . Es ergaben sich so die beiden Constanten zu:

$$A = 0,050853$$

$$B = 0,067313$$

also wird für diese Tangentenbussole:

$$J = \operatorname{tg} \alpha = 0,050853 \operatorname{tg} \varphi (1 + 0,067313 \sin^2 \varphi)$$

Die Controlrechnung ergibt in diesem Falle:

	$\varphi = 61^{\circ} 57'$	$46^{\circ} 28'.5$	$29^{\circ} 33'$	$13^{\circ} 25'.5$	
$\operatorname{tg} \alpha \left\{ \right.$	berechnet	0,10044	0,05543	0,02930	0,01223
	beobachtet	0,10046	0,05540	0,02935	0,01222
	Diff. =	-0,00002	+0,00003	-0,00005	+0,00001

also eine gute Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werthen.

Es ergiebt sich aus dieser Beobachtung der Abstand der Magnetpole der benutzten Nadel zu:

$$2 \lambda = 34,62 \text{ Mm.}$$

$$\text{oder also } k = 0,866.$$

Fassen wir sämmtliche Resultate über den Abstand der Pole in Magneten, die wir nach beiden Methoden erhalten haben, zusammen, so muß es überraschen, bei den verschiedenen Gestalten <sup>1)</sup> und Dimensionen der Magnete, die wir untersuchten, gar nicht sehr verschiedene Werthe für die Gröfse  $k$  erhalten zu haben; es wird für die meisten praktischen Fälle genügen, für dieselbe den Mittelwerth 0,85 anzunehmen, wenn man eben nicht vorzieht, die Bestimmung selbst durchzuführen. Ich denke indess eine planmäßige Bestimmung der Polabstände in Magneten von verschiedener Form und Gröfse später noch auszuführen.

### §. 3. Anwendung der erlangten Resultate zur Correction der Tangentenbussole.

Die Beobachtungen über den Abstand der Magnetpole geben uns die Mittel an die Hand, mit einer nicht unendlich kleinen Nadel, doch für jeden Ausschlag der Tangentenbussole, die richtige Intensität zu finden, d. h. den Ausschlag, den eine sehr kurze Nadel angeben würde, zu berechnen. Die Nadel zeigt, wie schon erwähnt, immer einen zu kleinen Ausschlag  $\varphi$  an, wir erhalten aber sofort den richtigen Ausschlag  $\varphi_1$  nach der Formel:

$$\text{tg } \varphi_1 = \text{tg } \varphi \left( 1 + \frac{15}{4} \frac{\lambda^2}{r^2} \sin^2 \varphi \right)$$

Die folgende Tabelle ist aus den Versuchen Kohlrausch's, für seine Tangentenbussole und die betreffende

- 1) Die große Magnetnadel war von dünnem Stahlblech; sie wurde nach den Enden hin schmaler, ohne indess in eine Spitze auszulaufen.

Die kleinere Nadel, die Prof. Kohlrausch benutzte, war ein langgestrecktes Rechteck, das an den Enden etwas abgerundet war.

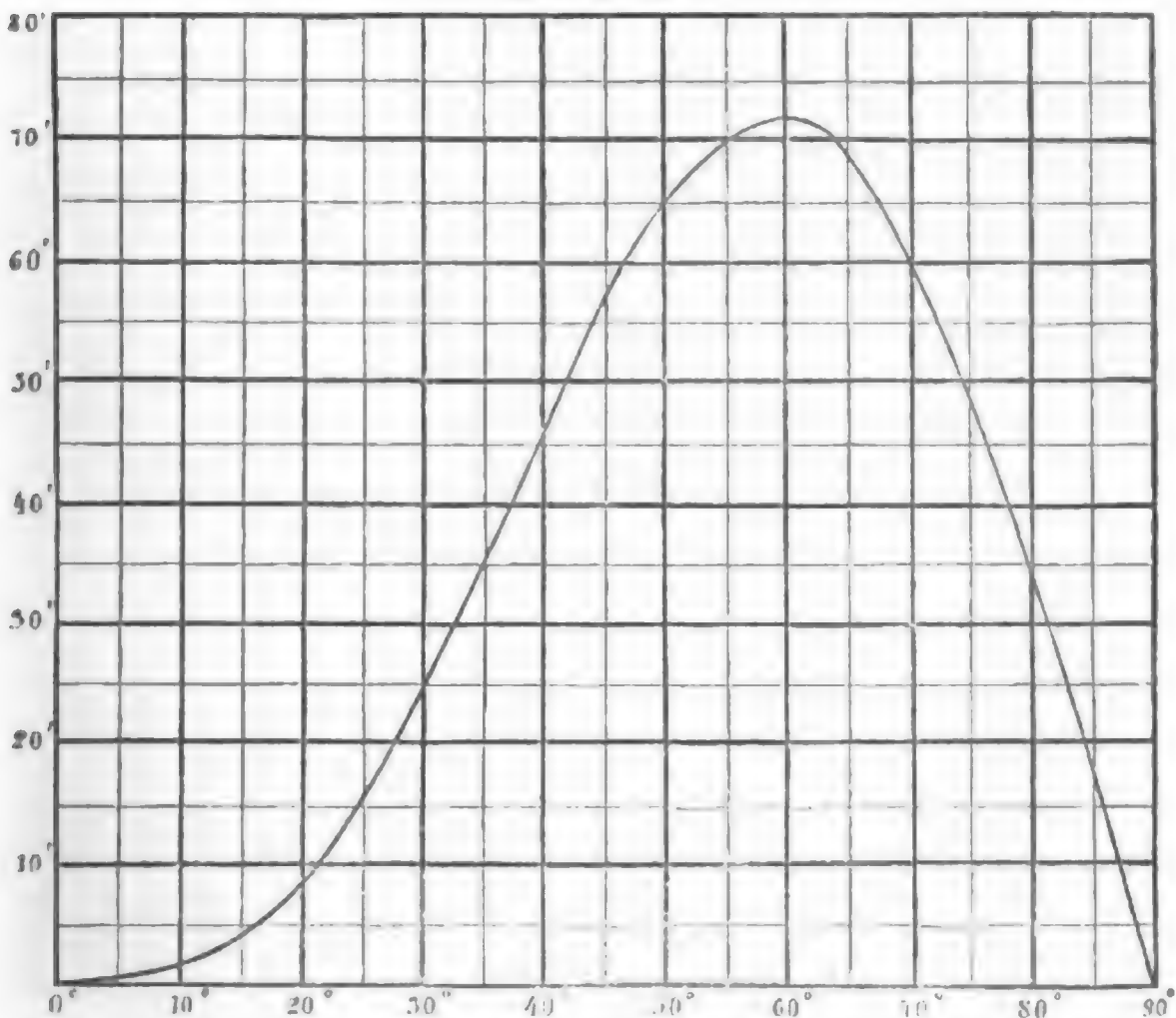
Nadel berechnet. In der ersten Columne sind die wirklichen Ausschläge der Nadel, in der zweiten die corrigirten Ausschläge und in der dritten die Abweichung derselben:

Correctionstabelle für die Tangentenbussole.

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \operatorname{tg} \varphi \left\{ 1 + \frac{1}{15} \sin^2 \varphi \right\}^1)$$

$\varphi$	$\varphi_1$		$\varphi_1 - \varphi$
0°	0°	0',0	0°,00
10	10	1,2	0 ,02
20	20	8,6	0 ,14
30	30	24,7	0 ,41
40	40	46,1	0 ,77
50	51	4,8	1 ,08
60	61	11,7	1 ,20
65	66	8,9	1 ,15
70	71	1,8	1 ,03
80	80	35,7	0 ,60
85	85	18,6	0 ,31
90	90	0	0 ,00

Fehlercurve.



1)  $\frac{1}{15}$  abgekürzt für 0,067313.

Man könnte auf diese Weise für jede Tangentenbusssole die Correctionen berechnen und hätte so für Bestimmungen auch bei nicht sehr kurzer Nadel doch noch ein brauchbares Instrument. Ich habe in vorstehender Figur die Correctionen graphisch aufgetragen, die wirklichen Ausschläge in Graden als Abscissen, die zugehörigen Correctionen in Minuten als Ordinaten. Der Fehler in der Einstellung der Nadel erreicht bei ungefähr  $60^\circ$  das Maximum und nimmt dann wieder ab bis zu  $90^\circ$ , wo er Null ist. Es ist natürlich sowohl die Lage dieses Maximums wie auch dessen GröÙe abhängig von der Länge der Nadel resp. deren Polabstand. Wir können nun, und dies wird für praktische Fälle von Interesse seyn, sofort bei gegebenen Dimensionen die Lage und GröÙe dieses Maximums von vornherein bestimmen. Wir haben also zu bestimmen, für welche Werthe von  $\varphi$  ist die Differenz  $\varphi' - \varphi$  oder auch  $\operatorname{tg} \varphi' - \operatorname{tg} \varphi$  ein Maximum. Es ist aber:

$$\operatorname{tg} \varphi_1 - \operatorname{tg} \varphi = \frac{B \operatorname{tg} \varphi \sin^2 \varphi}{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi (1 + B \sin^2 \varphi)}$$

Dieser Ausdruck erreicht sein Maximum, wenn  $\varphi$  folgender Gleichung genügt

$$\operatorname{tg}^2 \varphi \{ 1 + B \sin^2 \varphi \} = 3$$

Aus dieser Formel ergibt sich:

- 1) Bei Tangentenbussolen mit kurzer Nadel sind die Fehler in den Ablenkungswinkeln bei  $60^\circ$  ein Maximum.
- 2) Für nicht sehr kurze Nadeln rückt die Lage dieses Fehlermaximums etwas hinunter.

Diesen ausgezeichneten Werth von  $\varphi$  erhält man aus obiger Gleichung zu:

$$\varphi = \arcsin \sqrt{-\frac{2}{B}} + \sqrt{\frac{4}{B^2} + \frac{3}{B}}$$

In unserm vorliegenden Falle wäre das Fehlermaximum wenn wir  $B$  zu  $\frac{1}{15}$  annehmen:

$$\varphi = 59^\circ 24'$$

und würde dasselbe betragen:

$\varphi' - \varphi = 60^\circ 35.9' - 59^\circ 24' = 1^\circ 11.9'$  (vergl. die graphische Darstellung).

Um nun für einen ganz abnormen Fall einen Ueber-schlag zu bekommen, wollen wir ebenso Lage und Grösse des Fehlermaximums für die andere gebrauchte Nadel bestimmen.

Es liegt bei jener das Fehlermaximum bei  $58^\circ 16'$  und beträgt  $65^\circ 45' - 58^\circ 16' = 7^\circ 29'$ .

Trotz dieser sehr grossen Abweichung vom Tangentengesetz erhellt aus den früher mitgetheilten Zahlen, daß auch bei dieser Nadel das erste Correctionsglied noch genügt, um vermittelt desselben den richtigen Ausschlag in sehr kleinen Fehlergränzen zu bekommen. Die nach Gangain oder Helmholtz benannte Tangentenbussole mit excentrischer Aufhängung ist allerdings durch ihre Construction von dieser Nothwendigkeit der Correction befreit, so lange Stromstärken nur verglichen werden sollen. Dagegen würden absolute Messungen mit derselben unmöglich seyn, denn der Reductionsfactor der Tangente auf absolute Stromstärke wird hier eine höchst complicirte Function der Dimensionen und Gestalt des Multiplicators, was die Reduction auf absolutes Maafs so sehr verwickelt, daß eine Anwendung für praktische Zwecke ausgeschlossen ist.

Es ist dieser Punkt noch um so mehr zu betonen, da es nämlich sehr wünschenswerth ist, daß die absoluten Maafsverfahren auch auf dem Gebiete des Galvanismus mehr Verbreitung finden, was wohl nur durch einfache und wohlfeile Mefsapparate und einfache Berechnungsformeln erreicht werden kann. Durch leichte Ueberlegung sieht man übrigens auch ein, daß die Anordnung, wie sie den Gangain'schen Bussolen gegeben wird, sehr vereinfacht werden kann. Legt man nämlich die Windungen symmetrisch um den theoretisch berechneten Kreis (gibt man ihnen z. B. einen kreisförmigen Querschnitt, oder auch einen rechteckigen, wo bei bestimmten Verhältnissen der Seiten dieselbe Genauigkeit wie bei der obigen An-



ordnung erreicht wird), so fällt auch auf diese Weise das Correctionsglied erster Ordnung weg und ist dann auch die Wirkung der Windungen auf die Nadel für absolute Messungen leichter zu ermitteln.

Wenn man aber an die gewöhnlich gebrauchten Tangentenbussolen die obige Correction, die sich ja für ein Instrument sehr leicht bestimmen läßt und nur Einmal bestimmt werden muß, anbringt, so sind die absoluten Bestimmungen mit derselben für praktische Zwecke genügend genau und, was eben für eine allgemeinere Einführung absoluter Messungen eine Hauptsache ist, sehr einfach. So berechnet sich z. B. für die von Kohlrausch benutzte Tangentenbussole die Formel, welche die Intensität von Strömen, die durch dieselbe geleitet werden, nach absolutem magnetischem Maasse giebt, nach Formel (1) S. 161 für Göttingen zu:

$$J = 1,615 \cdot \operatorname{tg} \varphi (1 + 0,067 \sin^2 \varphi)$$

Die beiden Factoren  $A$  und  $B$  können numerisch für eine beliebige Tangentenbussole sofort aus ihren Dimensionen der horizontalen Intensität des Erdmagnetismus und der GröÙe  $\lambda$ , die sich bei kürzerer Nadel mit genügender Genauigkeit zu 0,85 der Länge der Nadel annehmen läßt, bestimmt werden, und es lassen sich dann damit Ströme nach dem allgemein vergleichbaren, dem absoluten magnetischen Maasse, messen.

## **X. Ein Faraday'scher Explosionsversuch von G. Krebs.**

In Tyndall's „die Wärme, betrachtet als eine Art der Bewegung“, 2. Auflage, Seite 146, wird bemerkt: Faraday schmolz reines Eis unter Terpentinöl und fand, daß die so erlangte Flüssigkeit weit über den Siedepunkt

erhitzt werden konnte, und daß das durch die Wärme bewirkte Aufwallen der Flüssigkeit mit der Heftigkeit einer Explosion geschah.

Da das Gelingen dieses Versuchs anderwärts<sup>1)</sup> in Zweifel gezogen worden ist, so will ich mir erlauben, einige Bemerkungen über denselben zu machen.

Wenn Versuche, welche auf Siedverzügen beruhen, gelingen sollen, so ist immer eine ganze Anzahl Vorsichtsmaßregeln zu beachten, welche zwar kleinlicher Natur, doch aber von entscheidendem Einfluß sind.

Vor allen Dingen kommt es darauf an, daß das Glas, in welchem sich die Flüssigkeit befindet, möglichst rein (knopfblasen- und streifenfrei) sey; unreine Stellen, welche sich namentlich leicht am zugeschmolzenen Ende befinden und durch mangelhaftes Zuschmelzen verursacht worden sind, leiten gewöhnlich ein vorzeitiges Sieden ein. Auch geben enge Röhren bessere Resultate als weite: man nimmt deswegen eine höchstens 1 Cm. weite, 20 bis 30 Cm. lange, am einen Ende vorzüglich zugeschmolzene Röhre aus ganz reinem Glas, lieber als ein Probirglas, welches meist Streifen oder Knöpfe besitzt und nachlässig zugeschmolzen ist.

Dann aber ist es auch sehr wesentlich, daß man langsam erhitze, weswegen ein Erhitzen im Oelbad dem über freiem Feuer vorzuziehen ist.

Damit nun bei einer Explosion das herausgeworfene Wasser nicht in das Oel falle, biegt man die Glasröhre, in welcher das Wasser sich befindet, oben etwas um; man kann sie dann, in einem Retortenhalter eingespannt, so in das Oelbad hängen lassen, daß ihr oberer Theil über den Rand des Oelgefäßes hinweggeht.

Nicht minder vorthelhaft ist es, wenn man in die Glasröhre vor dem Versuch Schwefelsäure gießt, dieselbe einigermaßen erhitzt und dann wieder ausgießt, worauf man die Röhre mit destillirtem Wasser wiederholt ausspült<sup>2)</sup>.

1) Polytech. Notizblatt XXVIII, 1872, S. 382.

2) Vgl. *Marcet Bibl. univ. T. XXXVIII. p. 388* (1842), sowie *Krebs, d. Ann. Bd. CXXXVI, S. 144* (1869).

Noch füge ich bei, daß die Explosion meist nicht ohne vorhergängiges Sieden eintritt. Es bildet sich zunächst an unreinen Stellen der Gefäßwand, an im Wasser schwimmenden festen Körpern, namentlich auch an der Trennungsfläche von Wasser und Terpentinöl eine Anzahl Dampfblasen; späterhin hört das Sieden einige Zeit ganz auf, während die Temperatur des Oelbads oft bis  $120^{\circ}$  C. steigt; dann aber wird plötzlich ein Theil des Wassers nebst dem darüber befindlichen Oele herausgeworfen. Nicht selten tritt noch einmal oder wiederholt eine Explosion ein, nachdem die Gasflamme gelöscht worden und die Temperatur schon einigermaßen, jedoch natürlich nicht unter  $100^{\circ}$  C. gesunken ist.

Ich habe verschiedene Versuche dieser Art angestellt und will hier kurz die Resultate angeben.

Ueber einer Gasflamme steht auf einem Drahtnetz ein Becherglas mit Oel und in dieses wird ein Thermometer, sowie die vorhin beschriebene Glasröhre eingehängt. Ich habe nun gefunden, daß wenn die Glasröhre auch nur mit ausgekochtem destillirtem Wasser (etwa bis  $\frac{2}{3}$ ), über welchem eine 1 Cm. hohe Schicht von Terpentinöl stand, gefüllt war, eine Explosion fast regelmäfsig eintrat, nachdem das Wasser einige Zeit in gewöhnlicher Art gekocht hatte.

Besser allerdings gelingt der Versuch, wenn *gewöhnliches* zerstoßenes Eis eingefüllt wird.

Besser noch gelingt es mit Eis, welches man aus destillirtem, ausgekochtem Wasser, sey es in der Winterkälte oder mittelst einer Kältemischung (Wasser und salpetersaures Ammoniak) erzeugt hat. Setzt man z. B. ausgekochtes destillirtes Wasser in einem Becherglase der Winterkälte aus, so bildet sich am Rande des Glases so reines Eis, daß man meint, das Wasser sey noch gar nicht gefroren; in der Mitte dagegen sieht man einen wahren Knäuel von Luftblasen (gewöhnlich in Form eines Ellipsoïds) im Eise eingefroren<sup>1)</sup>. Taucht man das Becherglas

1) Das Ellipsoïd in der Mitte ist die zuletzt gefrorene Wassermasse, in welche die Luft aus dem zuerst gefrorenen Wasser eingetreten war.

kurze Zeit in warmes Wasser, so läßt sich der Eisblok herausnehmen und nun kann man ein Stück von dem wasserklaren Eise abtrennen, zerstoßen und in die Röhre einfüllen.

Einfacher noch ist es, ausgekochtes, destillirtes Wasser in die Röhre zu gießen, mit einer Schicht Terpentinöl zu bedecken und das Wasser entweder in der Winterkälte, oder in einer Kältemischung frieren zu lassen. Erhitzt man hierauf im Oelbad zum Sieden, so tritt in der vorhin beschriebenen Weise die Explosion ein.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch einer eigenthümlichen Erscheinung Erwähnung thun, welche ich vor einigen Jahren zu sehen Gelegenheit hatte. Am Morgen nach einer sehr kalten Nacht machte mir Jemand die Mittheilung: „er habe eine sehr merkwürdige Naturerscheinung zu Hause.“ Ich begab mich in das betreffende Haus und sah dort mitten aus dem in einem blechernen Wasserschöpfer gefrorenen Wasser einen ca. 7 Cm. hohen und 1 bis 2 Cm. breiten Eiszapfen sich erheben. Der Eiszapfen schien aus einzelnen Ringeln zusammengesetzt zu seyn. (Der Wasserschöpfer hatte während der Nacht vor dem Küchenfenster gestanden).

Bei der strengen Kälte ( $16^{\circ}$  C.) der Nacht war das Wasser rasch am Rande, am Boden und an der Oberfläche gefroren. Bei weiterem Frieren wurde die jedenfalls noch ziemlich dünne Eisschicht in der Mitte der Oberfläche durch die Ausdehnung beim Frieren des Wassers in der Mitte des Gefäßes durchbrochen; das sehr langsam austretende Wasser fror, weitere Wassermassen drängten allmählig nach, trieben den Eisring in die Höhe, froren unten an etc., bis sich dann endlich dieser merkwürdige Zapfen von 7 Cm. Höhe gebildet hatte.

In den folgenden, allerdings nicht so kalten Nächten hatte ich gehofft, dieselbe Erscheinung noch einmal hervorrufen zu können; es ist mir aber dieß noch nicht einmal annähernd gelungen; ich sah nur mehr oder minder große und dicke Erhöhungen auf der Mitte der Oberflächen.

Es wird diese Erscheinung jedenfalls nur bei sehr strenger Kälte eintreten.

## **XI. *Explosionen, erzeugt durch hohe Töne.***

Ein großer Theil der bekannten explodirenden Körper enthält mehr oder weniger Stickstoff. Der einfachste dieser Körper und zugleich einer der instabilsten ist die Verbindung des Jods mit dem Stickstoff. Der Jodstickstoff wird sehr leicht bereitet, wenn man fein gepulvertes Jod mit Ammoniakflüssigkeit übergießt. Man filtrirt hierauf, nimmt das Filtrum, während es noch feucht ist, aus dem Trichter, zerschneidet es in kleine Stücke und trocknet sie einzeln. Obgleich dieser Körper im feuchten Zustande ganz unschädlich ist, so detonirt er doch mit großer Heftigkeit, sobald er trocken ist, bei der geringsten Reibung. Aber, was das Merkwürdigste ist, diese heftige Zersetzung kann auch durch gewisse hohe Töne hervorgerufen werden.

Die HH. Champion und Pellet haben hierüber sehr interessante Versuche gemacht, namentlich folgende. Zwei Glasröhren von 15 Mm. Durchmesser und 2,4 Meter gesammter Länge werden mittelst eines Papierstreifens verbunden und auf jedes Ende bringt man ein Papierstückchen, welches 0,03 Grm. Jodstickstoff enthält. Wenn man eins dieser explodirenden Papierstücke verpuffen läßt, verpufft das andere gleichfalls.

Die Explosion des zweiten Papiers ist indeß nicht durch den Luftdruck bewirkt. Man kann dies beweisen, wenn man ein kleines Pendel in die Röhre bringt. Dies Pendel wird durch die Explosion nicht mehr verrückt, als wenn man mit dem Munde stark in die Röhre bläst. Befestigt man solche Papiere an die Saiten eines Contrabasses,



eines Violoncells oder eines Violons, so kann man erweisen, daß die tiefen Töne keine Wirkung ausüben, die hohen dagegen eine Detonation hervorrufen. Die sehr hohen Töne, welche man erhält, wenn man die Saiten unterhalb des Steges zupft, geben dasselbe Resultat.

Versuche mit chinesischen Temtams lieferten ähnliche Resultate. Die Instrumente von tiefen Tönen bewirkten keine Detonation, wohl aber beständig die von hohen. Zwei parabolische Hohlspiegel von 0<sup>m</sup>,5 Durchmesser wurden in 2<sup>m</sup>,5 Entfernung von einander aufgestellt. In dem Brennpunkt des einen Spiegels wurde eine kleine Menge Jodstickstoff gebracht, eben so in die Mitte des Abstandes beider Spiegel, endlich ließ man in dem Brennpunkt des zweiten etwas Nitroglycerin explodiren. Der Jodstickstoff im Brennpunkt des ersten Spiegels verpuffte, der in der Mitte beider Spiegel blieb intact. Obgleich andere explodirende Körper, die in den Brennpunkt des zweiten Spiegels versetzt waren, die nämliche Wirkung hervorbrachten, so war dieselbe doch nicht, wie man wohl glauben könnte, eine Folge der Wärme, weil 0,03 Grm. Nitroglycerin, welche nicht mehr Wärme als 0,9 Grm. Pulver entwickeln, eine Explosion erzeugen, die der von 8 bis 10 Grm. Pulver ähnlich ist.

Man schwärzte hierauf die Spiegel durch Kienruß. Alsdann brachte die Verpuffung von 10 Grm. Pulver keine Detonation des Jodstickstoffs hervor, während 0,03 Grm. Nitroglycerin immer noch hiezu ausreichten. (*Chronique de l'Industrie*, No. 52, 29. Januar 1873.)

---

## **XII. Eine ältere Beobachtung der magnetischen Declination vom Jahre 1692 zu Breslau.**

---

Bei der Spärlichkeit und theilweisen Unsicherheit des Materials, welches den Declinationkarten für das 17. Jahr-

hundert zu Grunde liegt, verdient vielleicht eine in Breslau am 21. Dec. des eben genannten Jahres angestellte Beobachtung eine Erwähnung, die mit besonderer Sorgfalt angestellt, bis jetzt aber unbekannt geblieben und zu keiner Benutzung gekommen zu seyn scheint. Wenigstens findet sich dieselbe nicht in der so reichhaltigen Sammlung von Beobachtungen des trefflichen Werkes von Hansteen über den Magnetismus der Erde vom Jahre 1819. Die Beobachtung wurde angestellt von dem damals auch durch mehrere werthvolle astronomische Beobachtungen bekannten Arzt und Naturforscher, Adjuncten der Leopoldinischen Akademie, Dr. Gottfried Schultz in Breslau und ergab aus mehrfachen Wiederholungen auch durch zwei andere daran theilnehmende Beobachter die westliche Abweichung der Magnetnadel zu Breslau für 1692 Dec. 21. =  $9^{\circ} 55'$ .

In Paris, London, Calais, Copenhagen wird dieselbe für jenes Jahr zu  $6^{\circ}$  angegeben, in Rom  $7^{\circ}$ , in Schweden  $7^{\circ}$  und  $8^{\circ}$ , in Danzig  $9^{\circ}$ , in Constantinopel  $10^{\circ}$ , in Syrien  $14^{\circ}$ : demnach hinweisend auf eine gänzliche Verschiedenheit der damaligen Vertheilung der isogonischen Linien von der gegenwärtigen, wie denn auch schon für kürzere Zeiträume große Umgestaltungen dieser Liniensysteme aus den Hansteen'schen Karten ersichtlich sind. — Die obige Beobachtung ist ein einzelnes ausgewähltes Excerpt aus den von Schultz hinterlassenen Manuscripten, welches in einen Nekrolog desselben von Dr. Samuel Grafs aufgenommen ist, enthalten in den *Ephemerides Academiae Caesareo-Leopoldinae naturae curiosorum, Centuriae III et IV, Noribergae 1715, Appendix p. 218*, und das in diesem Zusammenhange daher wohl weniger Beachtung gefunden hat.

Breslau, d. 14. Febr. 1873.

J. G. Galle.

# ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

Bd. VI.

ERGÄNZUNG.

St. 2.

## I. *Krystallographische Untersuchungen über Naphtalinderivate; von C. Hintze.*

Die Arbeit Laurent's: *Sur la série naphtalique*, die im Jahre 1850 <sup>1)</sup> erschien, vermehrte um ein Bedeutendes die Zahl der bis dahin dargestellten Substitutionsprodukte des Naphtalins, und lieferte zugleich eine große Anzahl krystallographischer Bestimmungen derselben. Namentlich war es die Reihe der Chlorsubstitutions- und Chloradditionsprodukte, die in großer Vollzähligkeit in dieser Abhandlung in die Wissenschaft eingeführt wurden.

Trotzdem erfreuten sich Laurent's Angaben keines großen Vertrauens, und namentlich erregte die große Zahl von Isomeren, die Laurent beobachtet haben will, Bedenken.

Im Jahre 1870 unternahmen es nun Faust und Saame <sup>2)</sup>, den chemischen Theil der Laurent'schen Arbeit einer Revision zu unterwerfen, deren Resultat war, daß ein großer Theil von Laurent's Angaben als einer Berichtigung bedürftig erwiesen wurde.

Die krystallographischen Bestimmungen der betreffenden Körper ließen jedoch die genannten Forscher ganz unberücksichtigt, und doch sind diese in der Gestalt, wie sie in Laurent's Buch vorliegen, für die Wissenschaft gänzlich unbrauchbar.

Da ich nun durch gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Groth von Hrn. Faust in Göttingen die Krystalle erhielt, die bei der oben erwähnten Arbeit dargestellt worden

1) *Revue scientifique et industrielle.*

2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Bd. CLX, Heft 1. „Ueber Naphtalinderivate von A. Faust und E. Saame.“

waren, war es mir möglich, zu versuchen, auch in krystallographischer Beziehung Laurent's Untersuchungen zu sichten, indem ich theils durch eigene Messungen, so weit ich von den betreffenden Körpern die Krystalle besaß, Laurent's Angaben zu revidiren, theils auf eine später zu erörternde Weise diese an sich selbst zu controliren, und so das als zuverlässig Annehmbare festzustellen vermochte.

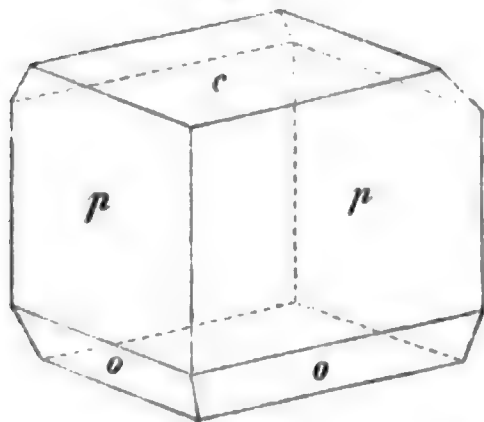
Die eigentlichen Naphtalinsubstitutionsprodukte krystallisiren nun theils gar nicht, theils für genauere krystallographische Bestimmungen zu unvollkommen. Laurent's vereinzelte Angaben hierüber erwiesen sich auch, namentlich was die Präcisirung der chemischen Constitution der betreffenden Körper anlangt, als so unzuverlässig, daß ich dieselben aus meiner Untersuchung ausschließen mußte. Dagegen liegen in dieser Arbeit die Resultate vor, die ich über die krystallographischen Verhältnisse der Reihe der Chloradditionsprodukte des Naphtalins erlangt habe. Daran schlossen sich noch einige theoretische Schlußfolgerungen, betreffend den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der chemischen Constitution.

## I.

Naphtalintetrachlorid,  $C_{10}H_6Cl_4$ . (Fig. 1.)

Das Naphtalintetrachlorid, Laurent's „*chlorure de Naphtaline*“, bildet farblose, ziemlich durchsichtige, wenig

Fig. 1.



glänzende Krystalle, welche in den zur Messung verwendeten Individuen die Länge von einem Millimeter selten erreichten, und dem monoklinischen Systeme angehören, wie schon Laurent erkannte. Die Zeichen der von mir beobachteten Flächen sind die folgenden:

$$c = oP = (\infty a : \infty b : c)$$

$$p = \infty P = (a : b : \infty c)$$

$$o = +P = (a' : b : c).$$

Bei der folgenden Tabelle der Krystallwinkel, sowie bei den späteren sind die mit \* bezeichneten Winkel der Rechnung zu Grunde gelegt, und auch Laurent's Angaben zur Vergleichung beigelegt worden.

	Berechnet	Beobachtet	Laurent
$p : p$ (über $a$ )	$= 109^{\circ} 20'$	$109^{\circ} 10'$	$109^{\circ}$
$p : p$ (über $b$ )	$= 70 \ 40$	$70 \ 50$	
$c : p$	$= *$	$108 \ 8$	$108^{\circ} 30'$
$o : o$ <sup>1)</sup>	$= *$	$117 \ 36$	$118$
$c : o$	$= *$	$121 \ 41$	$121 \ 40$
$o : p$	$= 130 \ 11$	$130 \ 4$	$129 \ 50$

Das aus den bezeichneten Fundamentalwinkeln berechnete Axenverhältniß ist:

$$^2) a : b : c = 0,76733 : 1 : 0,70035$$

$$\gamma = 112^{\circ} 25',8.$$

Das von Laurent aufgestellte Axenverhältniß ist falsch berechnet.

Außer obigen Flächen giebt Laurent noch folgende an, die ich an keinem der mir vorliegenden Krystalle vorfand:

$$\begin{aligned} - P &= (a : b : c) \\ 2 P \infty &= (\frac{1}{2} a' : \infty b : c) \\ \infty P \infty &= (a : \infty b : \infty c) \\ \infty P \infty &= (\infty a : b : \infty c) \\ \frac{3}{2} P \infty &= (\infty a : \frac{2}{3} b : c) \end{aligned}$$

Die von Laurent dafür angeführten Winkel sind die folgenden, welchen die von mir berechneten Werthe beigelegt sind:

	H. Berechnet	Laur. Beobachtet
$o P : \infty P \infty$	$= 112^{\circ} 25',8$	$113^{\circ}$
$\infty P \infty : 2 P \infty$	$= 147 \ 22,3$	$147$
$o P : - P$	$= 138 \ 55,7$	$144$
$\infty P \infty : \frac{3}{2} P \infty$	$= 136 \ 2,8$	$137^{\circ} 30'$

Da Laurent selbst dem Winkel  $o P : - P = 144^{\circ}$  ein „environ“ zufügt, ist es wohl geeigneter, die durch eine ungenaue Messung Laurent's hervorgebrachte Differenz

<sup>1)</sup> Die in der Symmetrieebene gelegene Kante.

<sup>2)</sup> Klinodiagonale, Orthodiagonale, Verticale.



mit dem berechneten Werthe anzunehmen, als der Fläche —  $P$  das unwahrscheinliche Zeichen —  $\frac{7}{6}P$  zu vindiciren, welches dem Winkel  $144^\circ$  entsprechen würde.

Ferner berichtet Laurent von zwei Krystallen, bei denen er an der einen Seite

$$\infty P : \frac{3}{2} P \infty = 139^\circ 30 \text{ und an der anderen} \\ = 137 \quad 30$$

gefunden habe, sowie

$$o P : \infty P \infty = 92^\circ$$

$$\text{und} \quad = 88,$$

$$\text{statt beide Winkel} \quad = 90.$$

Er bleibt deshalb im Zweifel, ob nicht die Krystallform des Naphtalintetrachlorides etwa triklinisch sey. Da aber auſser meinen Messungen auch das optische Verhalten des Körpers das monoklinische System beweist, so sind die bezeichneten Abweichungen auf eine ungünstige Beschaffenheit der betreffenden Flächen zurückzuführen.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene, und zwar nahezu parallel der Basis. Die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene. Der scheinbare spitze Axenwinkel in Luft beträgt  $84^\circ$  für weißes Licht. Genauere Bestimmungen gestattete die Beschaffenheit der Krystalle nicht.

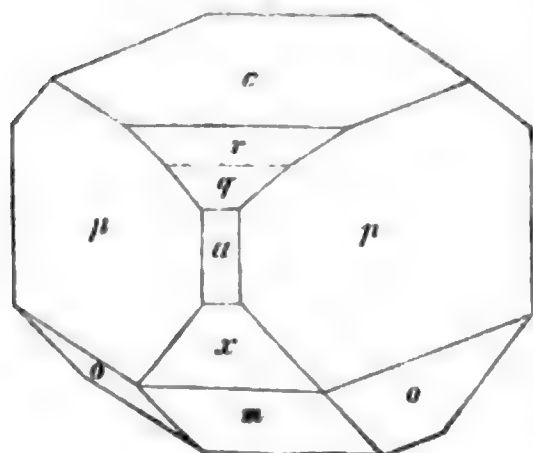
Der Schmelzpunkt liegt nach Faust und Saame bei  $182^\circ$ .

## II.

Monochlornaphtalintetrachlorid  $C_{10}H_7Cl_4$ . (Fig. 2.)

Das Monochlorsubstitutionsprodukt des vorigen Körpers, Laurent's „chlorure de chlonaphtase“, bildet Krystalle,

Fig. 2.



welche an Gröſſe, Farblosigkeit und Durchsichtigkeit denen des Naphtalintetrachlorides gleichstehen, und ebenfalls monoklinisch sind. Laurent giebt fälschlich an, daß das Monochlornaphtalintetrachlorid dimorph sey, und aus Aether rhombisch, dagegen

aus Alkohol monoklinisch krystallisire. Beide angeblichen Modificationen sind jedoch identisch und monoklinisch, die eine nur flächenreicher, als die andere.

Die Zeichen der von mir beobachteten Flächen sind folgende:

$$\begin{aligned} p &= -\infty P = (a : b : \infty c) \\ a &= \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c) \\ o &= +P = (a' : b : c) \\ q &= -\frac{2}{3}P \infty = (a : \infty b : \frac{2}{3}c) \\ r &= -\frac{1}{3}P \infty = (a : \infty b : \frac{1}{3}c) \\ c &= oP = (\infty a : \infty b : c) \\ m &= +P \infty = (a' : \infty b : c) \\ x &= +2P \infty = (a' : \infty b : 2c). \end{aligned}$$

Die Flächen der Hemidomen waren meistens so matt, daß sie im Fernrohr kein Bild des leuchtenden Objectes, (einer kleinen Gasflamme in genügender Entfernung) mehr gaben; die Messung konnte in diesem Falle nur durch Einstellung des Schimmers ausgeführt werden, wozu also das Fernrohr in ein Mikroskop verwandelt werden mußte. Solche Messungen sind in der folgenden Tabelle mit appr. bezeichnet, in der auch Laurent's Angaben wieder beigestellt sind:

	Berechnet	Beobachtet	Laurent
$p : p$ (über $a$ )	$= 110^\circ 20'$	$110^\circ 20'$	$109^\circ 45'$
$p : p$ (über $b$ )	$= *$	$69 \ 40$	
$p : a$	$= 145 \ 10$	$145 \ 10$	
$o : o^1)$	$= 113 \ 6$		
$o : p$	$= 129 \ 23$	$129 \ 13$	
$o : c$	$= *$	$117 \ 28$	$120$
$c : p$	$= *$	$113 \ 9$	
$a : q$	$= 141 \ 35,7$	$141 \ 34$	$140$
$r : q$	$= 170 \ 30$		
$a : r$	$= 132 \ 6$	$131 \ 35$	appr.
$r : c$	$= 166 \ 31$	$166 \ 35$	
$c : q$	$= 157 \ 1$	$157 \ 13$	
$a : c$	$= 118 \ 37$	$118 \ 47$	
$c : m$	$= 123 \ 33$	$124 \ 1$	appr.
$a : m$	$= 117 \ 49,5$	$117 \ 12$	„ $115 \ 55$

1) Die in der Symmetrieebene gelegene Kante.

	Berechnet	Beobachtet	Laurent
$m : x$	$= 149 \ 49$	$149 \ 29$	appr. $148 \ 35$
$m : o$	$= 146 \ 33$	$146 \ 22$	"
$a : x$	$= 148 \ 1,8$	$147 \ 33$	"
$m : p$	$= 112 \ 31,3$	$112 \ 15$	" $111 \ 25$ .

Das aus den Fundamentalwinkeln berechnete Axenverhältniß ist:

$$a : b : c = 0,79275 : 1 : 0,74698$$

$$\gamma = 118 \ 37',0.$$

Das von Laurent aufgestellte Axenverhältniß ist falsch berechnet.

Bei Laurent sind noch folgende Flächen angegeben:

$$- P = (a : b : c)$$

$$- \frac{5}{7} P \infty = (a : \infty b : \frac{5}{7} c)$$

$$- \frac{2}{3} P \infty = (a : \infty b : \frac{2}{3} c)$$

$$+ \frac{6}{7} P \infty = (a' : \infty b : \frac{6}{7} c).$$

Folgenden dazu gehörigen Winkeln sind wiederum die von mir dafür berechneten Werthe zugefügt:

	H. Berechnet	Laur. Beobachtet
$- \frac{5}{7} P \infty : \infty P \infty$	$= 102^\circ 28'$	$102^\circ 5'$
$- \frac{2}{3} P \infty : \infty P \infty$	$= 99 \ 39,8$	$99 \ 5$
$+ \frac{7}{6} P \infty : \infty P \infty$	$= 152 \ 52,7$	$151$
$- P : - P$	$= 137 \ 8$	$138 \ 35$
$o P : - P$	$= 143 \ 58$	$144 \ 30$ .

Die verhältnißmäßig großen Differenzen zwischen den Laurent'schen Winkeln und den berechneten Werthen in beiden Winkeltabellen sind dem Umstande zuzuschreiben, daß Laurent das System für rhombisch nahm, und daher bei den Mittelziehungen seiner Messungen die positiven und negativen Hemidomen auf jeder Seite vereinigte, und dabei die ähnliche Winkel bildenden Flächen verwechselte, wie namentlich mehrfach  $o P$  mit  $+ P \infty$ .

Laurent's angebliche zweite, monoklinische Modification des Monochlornaphtalintetrachlorides tritt nur mit den Flächen

$$p = \infty P = (a : b : \infty c)$$

$$c = o P = (\infty a : \infty b : c)$$

$$o = + P = (a' : b : c)$$

auf, wofür Laurent folgende Winkel angiebt, mit der Charakteristik „environ“:

$$\begin{aligned} p : p &= 110^\circ \\ c : o &= 118 \text{ à } 119^\circ \\ o : p &= 127 \text{ à } 128, \end{aligned}$$

welche wohl an der Identität mit dem pseudorhombischen Körper keinen Zweifel übrig lassen.

Von den optischen Eigenschaften des Monochlornaphtalintetrachlorides konnte nur bestimmt werden, daß die Symmetrieaxe die erste Mittellinie ist, und die optische Axenebene ungefähr parallel der Basis liegt.

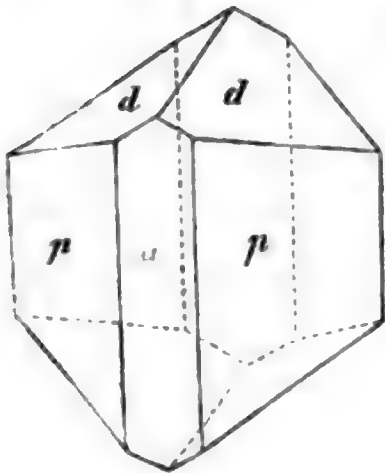
Der Schmelzpunkt ist nach Faust und Saame bei  $128^\circ$ .

### III. 1.

Dichlornaphtalintetrachlorid  $C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$ . (Fig. 3.)

Das Dichlornaphtalintetrachlorid, Laurents „chlorure de chlonaphtèse“, bildet kleine farblose Krystalle, die ebenfalls dem monoklinischen Systeme angehören, wie auch Laurent erkannte.

Fig. 3.



Die Zeichen der beobachteten Flächen sind folgende:

$$\begin{aligned} p &= \infty P. = (a : b : \infty c) \\ a &= \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c) \\ d &= P \infty = (\infty a : b : c). \end{aligned}$$

Das Axenverhältniß ist:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 1,1282 : 1 : 0,6175 \\ \gamma &= 115^\circ 40',9. \end{aligned}$$

Dasselbe Axenverhältniß giebt auch Laurent an, und ist dieses der einzige Fall, in welchem er seine Krystalle richtig berechnet hat.

Aus später zu erörternden Gründen scheint es mir jedoch vorzuziehen, statt der primären Indices die wenig complicirteren

$$\begin{aligned} p &= \infty P \frac{3}{2} = (\frac{3}{2}a : b : \infty c) \\ a &= \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c) \\ d &= \frac{1}{2}P \infty = (\infty a : b : \frac{1}{2}c) \end{aligned}$$

zu wählen, denen folgendes Axenverhältniß entsprechen würde:

$$a : b : c = 0,75214 : 1 : 1,2350$$

mit derselben Axenschiefe

$$\gamma = 115^\circ 40',9.$$

Die Krystallwinkel sind:

	Berechnet	Beobachtet	Laurent
$p : p$ (über $a$ )	$= 89^\circ 3'$	$89^\circ 3'$	
$p : p$ (über $b$ )	$= *$	$90 57$	$90^\circ \text{ à } 91^\circ$
$p : a$	$= 134 31,5$	$134 31,5$	
$d : d$ (über $oP$ )	$= *$	$121 48,5$	$112 \text{ à } 123$
$d : p$	$= *$	$127 45$	$128 \text{ à } 129$
$d : a$	$= 112 15,1$	$112 14.$	

Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene.

Zur Bestimmung der Lage der Elasticitätsachsen im Krystall wurde eine Platte, parallel der Symmetrieebene geschliffen, durch Messung der Neigung ihrer Flächen gegen die noch vorhandenen Krystallflächen als nur einige Minuten von der erfordernten Lage als abweichend erkannt, und dann der Winkel, welchen einer der beiden, senkrecht dazu stehenden optischen Hauptschnitte mit der Querfläche einschliesst, mittelst des von Groth <sup>1)</sup> angegebenen Stauroskops bestimmt. Dieser Winkel ist identisch mit demjenigen, welchen eine der beiden, in der Symmetrieebene liegenden Elasticitätsachsen mit der Verticale bildet. Wegen ungünstiger Beschaffenheit der Krystalle konnte dieser Winkel nur für einfarbiges gelbes Licht

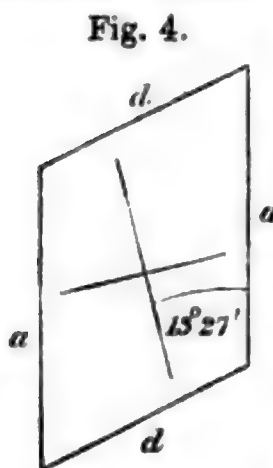


Fig. 4.

bestimmt werden und wurde zu  $13^\circ 27'$  gefunden, und zwar in der Lage, wie Fig. 4 zeigt. Diese Elasticitätsaxe ist zugleich die erste Mittellinie. Der Winkel der optischen Axen ist sehr klein, konnte aber nicht gemessen werden, weil die Krystalle in der erforderlichen Richtung zu dünn waren, als daß man hätte eine geeignete Platte schleifen können.

1) Pogg. Ann. Bd. CXLIV, S. 40.



Der Schmelzpunkt liegt nach Faust und Saame bei 172°.

Leider sind von den nun folgenden Substitutionsprodukten des Naphtalintetrachlorides keine Krystalle in meinen Besitz gelangt, so daß ich Laurent's Angaben nicht durch eigene Messungen zu revidiren vermochte. Es blieb mir also nur der eine Weg übrig, Laurent's Angaben an sich selbst zu controliren, das heißt variirend Laurent's Winkel der Reihe nach, die einen aus den anderen zu berechnen. Durch diese Methode konnte augenscheinlich ein Urtheil über die Zuverlässigkeit der einzelnen Werthe erlangt, und besonders falsche Messungen Laurent's ermittelt werden.

Die so als die genauesten gefundenen Winkel wurden nun als Fundamentalwinkel benutzt, und daraus die Axen berechnet, so daß die schließlich auf diese Weise erlangte Winkeltabelle wohl als der Wahrheit am nächsten kommend anzunehmen ist.

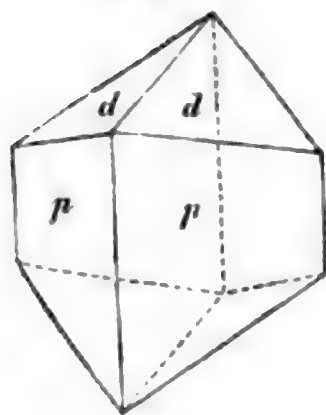
Zunächst enthält nun Laurent's Arbeit Angaben über eine Anzahl Körper, welche dem Dichlornaphtalintetrachlorid analog zusammengesetzt sind, und sich davon nur dadurch unterscheiden, daß ein Theil des Chlors durch die entsprechende Anzahl Bromatome vertreten ist.

Diese sollen deshalb zunächst betrachtet werden:

### III. 2.

Dibromnaphtalintetrachlorid  $C_{10}H_6Br_2Cl_4$ . (Fig. 5.)

Fig. 5.



Das Dibromnaphtalintetrachlorid, Laurent's „*chlorure de bronaphtèse*“, krystallisirt in sehr einfachen, monoklinischen Formen, von ganz ähnlichem Habitus, wie die entsprechende gechlorte Verbindung, und zwar mit den Flächen

$$p = \infty P = (a : b : \infty c)$$

$$d = P \infty = (\infty a : b : c).$$

Laurent giebt nur die 3 Winkel

$$p : p = 90^\circ$$

$$d : d = 122 \text{ à } 123^\circ$$

$$p : d = 129$$

an, so daß in diesem Falle natürlich die erwähnte Controlirungsmethode nicht zur Anwendung gelangen konnte. Indes kann bei diesen Winkeln kein Zweifel obwalten, daß diese Substanz mit dem Dichlornaphtalintetrachlorid isomorph ist. Beziehen wir daher ihre Flächen auf das zweite, definitiv für den Chlorkörper angenommene Axenverhältniß

$$a : b : c = 0,75214 : 1 : 1,2350$$

$$\gamma = 115^\circ 40',9$$

so erhalten sie folgende Zeichen:

$$p = \infty P \frac{a}{2} = (\frac{1}{2} a : b : \infty c)$$

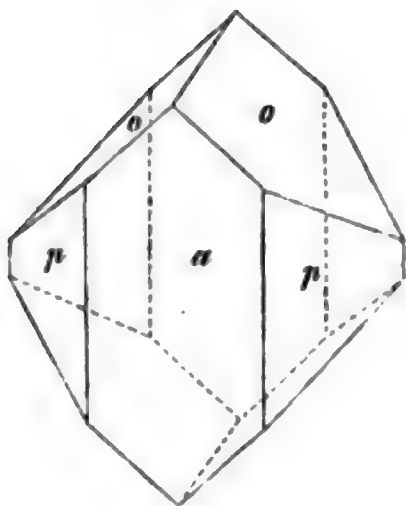
$$d = \frac{1}{2} P \infty = (\infty a : b : \frac{1}{2} c).$$

Schmelzpunkt nach Laurent bei  $155^\circ$ .

### III. 3.

Dichlornaphtalintetrabromid  $C_{10}H_6Cl_2Br_2$ . (Fig. 6.)

Fig. 6.



Das Dichlornaphtalintetrabromid, Laurent's „*bromure de chlo-naphtèse*“, krystallisirt ebenfalls monoklinisch. Laurent's Angaben wurden der erwähnten Controlirungsmethode unterworfen, und daraus für die auftretenden Flächen folgende Zeichen berechnet:

$$p = \infty P 2 = (2 a : b : \infty c)$$

$$o = + P 3 = (3 a' : b : c)$$

$$a = \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c).$$

In der folgenden Winkeltabelle, wie bei den späteren, sind die mit \* bezeichneten Winkel als die zuverlässigsten gefunden, und der Berechnung zu Grunde gelegt worden.

	H. Berechnet	Laur. Beobachtet
$p : p$ (über $a$ )	$= 69^{\circ} 12',6$	
$p : p$ (über $b$ )	$= 110 \ 47,4$	
$p : a$	$= 124 \ 36,3$	$122^{\circ}$
$p : o$ (vorn)	$= 126 \ 21,6$	$125$
$o : p$ (hinten)	$= *$	$133$
$a : o$ (hinten)	$= *$	$94 \ 30'$
$o : o^1)$	$= *$	$78 \ 30.$

Das aus den Fundamentalwinkeln berechnete Axenverhältniß ist:

$$a : b : c = 0,79232 : 1 : 1,2334$$

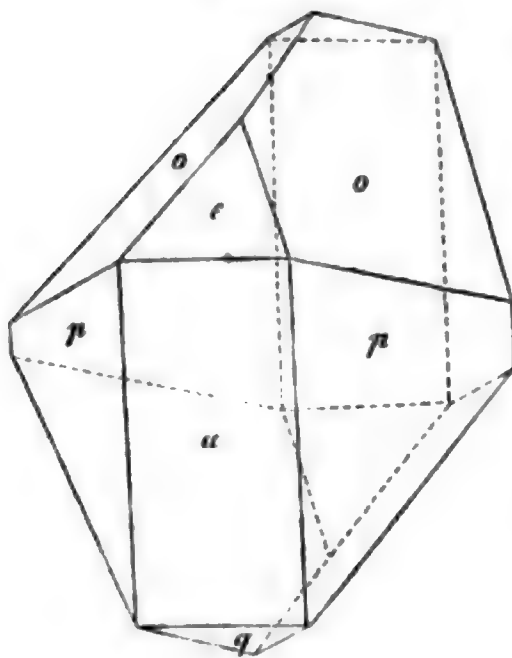
$$\gamma = 114^{\circ} 51',3.$$

Schmelzpunkt nach Laurent etwas über  $100^{\circ}$ .

### III. 4.

Chlorbromnaphtalintetrabromid  $C_{10}H_6ClBr_4$ . (Fig. 7.)

Fig. 7.



Dieser Körper, Laurent's „bromure de chlorabronaph-tèse“, gehört, wie die vorhergehenden, dem monoklinischen Systeme an. Für die auftretenden Flächen wurden folgende Zeichen gefunden:

$$p = \infty P 2 = (2a : b : \infty c)$$

$$a = \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c)$$

$$o = + P 3 = (3a' : b : c)$$

$$q = + P \infty = (a' : \infty b : c)$$

$$c = - \frac{1}{6} P \infty = (6a : \infty b : c).$$

Bei der Winkeltabelle sind wieder die aus den wahrscheinlichsten Winkeln berechneten Werthe der übrigen zugefügt.

1) Die in der Symmetrieebene gelegene Kante.

	H. Berechnet	Laurent. Beobachtet
$p : p$ (über $a$ )	$= 68^{\circ} 23',3$	
$p : p$ (über $b$ )	$= 111 \quad 36,7$	
$a : p$	$= 124 \quad 11,7$	
$o : o$ <sup>1)</sup>	$= *$	$78^{\circ}$
$o : p$ (hinten)	$= *$	$133$
$o : p$ (vorn)	$= 127 \quad 7,6$	$125$
$a : o$ (vorn)	$= *$	$86$
$a : q$	$= 133 \quad 42,3$	$135$
$o : q$	$= 120 \quad 1,3$	$120$
$e : q$ (über $o : o$ )	$= 100 \quad 3,8$	$99$
$o : e$	$= 117 \quad 36,0$	$118.$

Das Axenverhältniß wurde gefunden:

$$a : b : c = 0,80737 : 1 : 1,2425$$

$$\gamma = 114^{\circ} 17',5.$$

Der Schmelzpunkt liegt nach Laurent bei  $110^{\circ}$ .

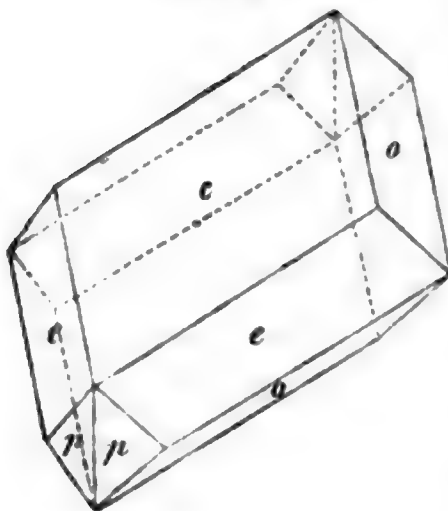
Ferner finden wir in der Laurent'schen Arbeit noch Angaben über zwei analog zusammengesetzte Verbindungen, bei denen noch ein Wasserstoffatom mehr, als in der letzten Gruppe, durch Chlor, resp. Brom substituiert ist.

#### IV. 1.

Monochlordibromnaphthalintetrachlorid  $C_{10}H_2ClBr_2, Cl_4$ . (Fig. 8.)

Das Monochlordibromnaphthalintetrachlorid, Laurent's

Fig. 8.



„chlorure de broméchnaphlise“, krystallisirt nach Laurent triklinisch. Jedoch bemerkt dieser selbst, daß die Symmetrieverhältnisse denen des monoklinischen Systemes sehr nahe kommen. In der That, betrachtet man die Winkel genauer, so zeigt es sich, daß die Schiefe der Basis einmal nach der rechten Seite, und ein anderes Mal nach der linken

1) Die in der Symmetrieebene gelegene Kante.

Seite angenommen werden müßte, und daß außerdem die Abweichungen von dem monoklinischen Systeme nicht größer sind, als die möglichen Fehler der nur ganz approximativen Beobachtungen Laurent's.

Bei Auffassung des Systemes als eines monoklinischen erhalten die von Laurent angegebenen Flächen folgende Zeichen:

$$\begin{aligned} p &= \infty P &= (a : b : \infty c) \\ c &= oP &= (\infty a : \infty b : c) \\ o &= + P3 &= (3a' : b : c) \\ e &= - 2P3 &= (3a : b : 2c). \end{aligned}$$

#### Winkeltabelle.

	H. Berechnet	Laur. Beobachtet
$p : p$ (über $a$ ) =	*	111°
$p : p$ (über $b$ ) =	69°	
$e : e^1)$ =	*	77° 15'
$e : p$ =	*	148
$c : o$ =	130° 49',7	132
$o : o^1)$ =	90 8	93
$c : e$ =	120 30	119 122
$c : p$ =	103 28,7	102
$e : o$ (Polk.) =	138 38,5	
$e : o$ (Seitenk.) =	110 40,2	109.

Die größte vorkommende Differenz, nämlich die der Werthe des Winkels  $o : o$ , beruht wahrscheinlich auf der technischen Schwierigkeit der Messung, die für Laurent darin bestand, daß die beiden Flächen nach seiner Zeichnung keine Kante bilden.

Das Axenverhältniß ist folgendes:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0,71654 : 1 : 1,0173 \\ \gamma &= 106^\circ 25',8. \end{aligned}$$

Schmelzpunkt nach Laurent bei 150°.

#### IV. 2.

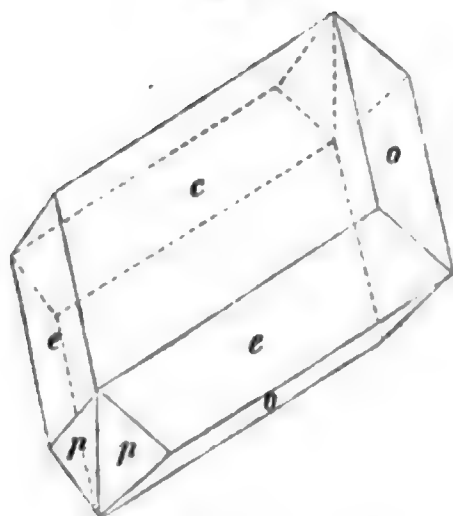
Tribromnaphtalintetrabromid  $C_{10}H_2Br_3, Br_4$ . (Fig. 9.)

Von dem Krystallsystem des Tribromnaphtalintetrabromides, Laurent's „bromure de bronaphtise“, gilt das-

1) Die in der Symmetrieebene gelegene Kante.



Fig. 9.



selbe, was über das des vorigen Körpers soeben gesagt wurde. Die Winkel des ersteren sind denen des letzteren trotz Laurent's ungenauen Messungen ganz ähnlich, so daß auch die Flächenzeichen für beide Körper dieselben sind:

$$\begin{aligned} p &= \infty P &= (a : b : \infty c) \\ c &= oP &= (\infty a : \infty b : c) \\ o &= + P3 &= (3a' : b : c) \\ e &= - 2P3 &= (3a : b : 2c). \end{aligned}$$

### Tabelle der Krystallwinkel.

	H. Berechnet	Laurent Beobachtet.
$p : p$ (über $a$ )	$=$ *	$110^\circ$
$p : p$ (über $b$ )	$= 70^\circ$	
$c : p$	$=$ *	$105$
$e : e$ <sup>1)</sup>	$=$ *	$77^\circ 30'$
$o : o$ <sup>1)</sup>	$= 89^\circ 8',0$	$93^\circ 30'$
$c : e$	$= 121^\circ 9',0$	$\left. \begin{array}{l} 122^\circ 30' \\ 120 \end{array} \right\}$
$c : o$	$= 130^\circ 15',7$	$\left. \begin{array}{l} 132 \\ 130 \end{array} \right\}$
$o : e$ (Polk.)	$= 139^\circ 53',7$	$140$
$e : o$ (Seitenk.)	$= 110^\circ 16',0$	$109^\circ 30'$
$e : p$	$= 148^\circ 45',7$	$148$

Wie beim vorigen Körper weicht am beträchtlichsten der Winkel  $o : o$  von dem berechneten Werthe ab, wofür wohl derselbe Grund, der oben für den entsprechenden Fall angegeben wurde, geltend zu machen ist.

Das Axenverhältniß ist

$$a : b : c = 0,73801 : 1 : 1,0276$$

$$\gamma = 108^\circ 24',8.$$

Den Schmelzpunkt hat Laurent in diesem Falle nicht bestimmt, jedoch garantirt die angegebene, gut stimmende Analyse dafür, daß die gemessenen Krystalle wirklich Tribromnaphthalintetrabromid waren.

1) Die in der Symmetrieebene gelegene Kante.

Was das Lösungsmittel anlangt, aus dem die Krystalle der vorliegenden Körper auskrystallisirt wurden, so verwandten Faust und Saame für ihre, von mir gemessenen Krystalle Chloroform, Laurent dagegen für die seinigen Aether, und nur bei dem Monochlornaphtalintetrachlorid für seine beiden Modificationen einmal Aether und einmal Alkohol.

---

Dafs zwischen den im Vorhergehenden abgehandelten Körpern in ihren krystallographischen Eigenschaften besondere, interessante Beziehungen stattfinden, ist auch Laurent nicht entgangen. In einem speciellen Abschnitt seiner Abhandlung ergeht er sich ausführlich darüber, und kommt schliesslich zu dem Endresultat, dafs alle Substitutionsprodukte des Chlornaphtalins, resp. Bromnaphtalins, unter sich und mit diesem selbst isomorph sind. Zufällig unterstützten ihn hierbei seine falsch berechneten Axenverhältnisse, und die ungenauen, sich gegenseitig durch Abrundung näher kommenden Messungen, aber es kommt auch vor, dafs den Krystallen willkürliche Stellungen, die nicht durch die Symmetrieverhältnisse des Krystallsystems gestattet sind, vindicirt werden, um ähnliche Winkel aufzufinden. Tritt dennoch der Fall ein, dafs zwei Winkel  $102^\circ$  und  $111^\circ 25'$  betragen, die eigentlich einander nahe stehen sollten, so führt Laurent die beruhigende Erklärung dafür an, dafs ein dritter Körper, der jedoch bei chemischer Anordnung seine Stellung nicht einmal zwischen den beiden anderen erhalte, einen entsprechenden Winkel von  $108^\circ 30'$  besitzt. Uebrigens gipfelt dieses Princip in dem beiläufig erwähnten Bemühen, den Kalkspath mit dem Aragonit in Verbindung zu bringen, da zwischen den Prismenwinkeln des ersten von  $120^\circ$  und des letzteren von  $116^\circ$  die Zwischenglieder beim Witherit, Strontianit und Weifsbleierz vorhanden sind! Ein „*aperçu, qui mériterait d'être poussé plus loin*“!

Trotz seiner Annahme der Isomorphien ist Laurent nicht auf den Gedanken gekommen, zu untersuchen, ob

die betreffenden Körper wirklich theils rhombisch, theils monoklinisch, theils triklinisch krystallisiren, und nicht alle vielleicht demselben Systeme angehören, wie es ja in Wirklichkeit der Fall ist. Laurent spricht sogar davon, daß von seinen beiden Modificationen des Monochlornaphtalintetrachlorides eine jede groÙe Aehnlichkeit mit dem Naphtalintetrachlorid habe, ohne aber auf die nahe liegende Vermuthung zu kommen, daß diese vielleicht unter einander isomorph, resp. ganz identisch sind, wie oben nachgewiesen worden ist. Laurent bemüht sich, gestützt auf ein falsches Axenverhältniß, die nicht vorhandene Isomorphie von Naphtalintetrachlorid und Monochlornaphtalintetrachlorid mit Dichlornaphtalintetrachlorid und Dibromnaphtalintetrachlorid nachzuweisen, während er eine wirklich vorhandene, interessante Isomorphie, von der sogleich die Rede seyn soll, völlig übersieht.

Mit Laurent's Gedankengang waren offenbar die Vorstellungen der Typentheorie so eng verbunden, daß er leicht zu der irrigen Annahme gelangte, Chlor, Brom und jedes andere Element oder Radical, das den Wasserstoff in einem Typus substituirt, müsse mit diesem isomorph sein. Fand er nun eine offenbare Ausnahme dieser willkürlichen Regel, so glaubte er Isomerien annehmen zu müssen, wo von späteren Forschern, die in dieser Hinsicht objectiver waren, keine Isomeren gefunden wurden. Seine Vorstellungen übertrug Laurent auf seine Bezeichnungen, indem er die für isomorph gehaltenen Substitutionsprodukte als entsprechende Isomere betrachtete und mit demselben Buchstaben bezeichnete. Als erläuterndes Beispiel mögen seine eigenen Worte dienen: *le chlonaphtèse A est isomorphe avec le chlonaphtise A, et isomère avec les chlonaphtèses B, C. etc.*

Hierin ist wohl auch die Veranlassung zu suchen zu dem Irrthum in Betreff der Dimorphie des Monochlornaphtalintetrachlorides. Die im Habitus weniger dem Naphtalintetrachlorid ähnliche „erste Modification“ dieses Körpers kam ihm so unerwartet, daß er lieber die un-

wahrscheinliche Annahme einer Dimorphie machte, als die Ansicht aufgab, daß das Monochlornaphtalintetrachlorid dem Naphtalintetrachlorid isomorph wäre.

Laurent ging so weit, daß er sich, um seinen Vorstellungen gerecht werden zu können, einen neuen Begriff von Isomorphie bildete, der schlechterdings nicht mehr mit den Grundprincipien der Krystallographie vereinbar ist. Obendrein wählte er für seine Isomorphie den Namen „Hemimorphie“, der ja längst in der Krystallographie für einen ganz anderen Begriff Verwendung gefunden hat.

Es ist bei alledem klar, daß Laurent auf einem richtigen Wege mit seiner Ansicht gewesen ist, wenn er erkannte, daß mit der Isomorphie, wie sie Mitscherlich auffasste, allein nicht mehr die krystallographischen Beziehungen der Körper einer Substitutionsreihe, mit der wir es ja hier zu thun haben, erklärt werden können. Vielmehr sind die krystallographischen Relationen zwischen Substitutionsprodukten, wie sie zuerst bei den Benzolderivaten von Groth nachgewiesen und „morphotropische“ benannt worden sind, ganz anderer Natur, als die Isomorphie.

Wie schon oben erwähnt, sind aber Laurent isomorphe Beziehungen entgangen, wo sie wirklich vorhanden sind, nämlich da, wo es sich um Körper handelt, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß eine Anzahl Chloratome des einen bei dem anderen durch gleich viel Bromatome ersetzt sind, so daß also die Constitution analog, und die Anzahl der substituirten Wasserstoffatome bei beiden gleich ist. Zwar hatte Laurent erkannt, daß das Dichlornaphtalintetrachlorid mit dem Dibromnaphtalintetrachloride, und ferner das Dichlornaphtalintetrabromid mit dem Chlorbromnaphtalintetrabromide isomorph ist, was leicht zu sehen war, da ja die Krystalle paarweise denselben Habitus zeigen, aber stellen wir zur Vergleichung die Axenverhältnisse aller dieser vier Körper zusammen, so haben wir für

	$a$	$b$	$c$	$\gamma$
$C_{10}H_6Cl_2, Cl_4 = 0,75214 : 1 : 1,2350$				$115^\circ 40',9$
$C_{10}H_6Br_2, Cl_4 = 0,75214 : 1 : 1,2350$				$115 \quad 40,9$
$C_{10}H_6Cl_2, Br_4 = 0,79232 : 1 : 1,2334$				$114 \quad 51,3$
$C_{10}H_6ClBr, Br_4 = 0,80737 : 1 : 1,2425$				$114 \quad 17,5.$

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß alle vier Körper isomorph sind.

Jetzt dürfte es auch als gerechtfertigt erscheinen, warum schon bei der obigen krystallographischen Beschreibung der beiden ersten Körper, statt der primären Flächenzeichen die complicirteren Indices gewählt wurden, denn wenn man Prisma oder Pyramide, resp. Klinodoma primär genommen hätte, so würden die andern beiden Körper bedeutend complicirtere Flächenindices erhalten haben, als jetzt, wo alle Coefficienten doch immer noch einfache genannt werden müssen.

Ebenso ist das Tribromnaphtalintetrabromid isomorph mit dem Monochlordibromnaphtalintetrachloride, denn die Axenverhältnisse:

	$a$	$b$	$c$	$\gamma$
$C_{10}H_5Br_3, Br_4 = 0,73801 : 1 : 1,0276$				$108^\circ 24',9$
$C_{10}H_5Br_2Cl, Cl_4 = 0,71654 : 1 : 1,0173$				$106 \quad 25,8$

würden gewiß noch näher übereinstimmen, wenn Laurent's Messungen genauer wären.

Stellt man, wie es in der folgenden Tabelle geschehen ist, die Axenverhältnisse sämtlicher in dieser Arbeit beschriebenen Krystalle zusammen, so sieht man, daß in der That nur die analog zusammengesetzten Körper, nämlich die der Gruppe III, und die der Gruppe IV, einander isomorph sind, während sich die Körper verschiedener Gruppen theils durch ihr Axenverhältniß, theils durch die Axenschiefe erheblich unterscheiden:

	$a$	$b$	$c$	$\gamma$	$p : p^1)$
I. $C_{10}H_5Cl_4 = 0,76733 : 1 : 0,70035$				$112^\circ 25',8$	$109^\circ 20'$
II. $C_{10}H_5Cl, Cl_4 = 0,79275 : 1 : 0,74698$				$118 \quad 37,0$	$110 \quad 20$

1)  $p : p$  ist die vordere Prismenkante, und eingeklammert, wenn die Flächen des primären Prismas nicht beobachtet worden sind.



	$a$	$b$	$c$	$\gamma$	$p:p$
III. 1. $C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$	$= 0,75214$	$: 1$	$: 1,2350$	$115^\circ 40',9$	$(110^\circ 44',3)$
2. $C_{10}H_6Br_2, Cl_4$	$= 0,75214$	$: 1$	$: 1,2350$	$115$	$40,9$ $(110$ $44,3)$
3. $C_{10}H_6Cl_2, Br_4$	$= 0,79232$	$: 1$	$: 1,2334$	$114$	$51,3$ $(108$ $34,7)$
4. $C_{10}H_6ClBr, Br_4$	$= 0,80737$	$: 1$	$: 1,2425$	$114$	$17,5$ $(108$ $18,3)$
IV. 1. $C_{10}H_6Br_2, Br_4$	$= 0,73801$	$: 1$	$: 1,0276$	$108$	$24,9$ $110$
2. $C_{10}H_6Br_2Cl, Br_4$	$= 0,71654$	$: 1$	$: 1,0173$	$106$	$25,8$ $111$

Vergleicht man nun die Körper der Gruppe III mit einander, so sieht man, daß beliebig viel, und beliebig welche (substituierte oder addierte) Chloratome durch Bromatome ersetzt werden, ohne daß die entstehenden Verbindungen aufhören, isomorph zu sein. Es ist aber unbedingt anzunehmen, daß diese Isomorphie nur dann bestehen bleibt, wenn für ein Chloratom ein substituiertes Bromatom an derselben Stelle des Molecüls eintritt. Anderenfalls müßte ein Produkt entstehen, welches einem isomeren der Chlorverbindung entspricht. Da nun isomere organische Verbindungen bisher niemals isomorph gefunden worden sind, so ist dies noch weniger zu erwarten bei zwei derartig verschiedenen Körpern.

Die Krystallform des Dichlornaphtalintetrachlorides ist nach den Anschauungen, die sich aus dem Studium der Benzolderivate ergeben haben, das Resultat einer morphotropischen Wirkung auf das Monochlornaphtalintetrachlorid, durch den wasserstoffsubstituierenden Eintritt eines Chloratoms. Wir sehen nun aber, daß eine isomorphe Verbindung entsteht, wenn statt dieses Chloratoms ein Bromatom eintritt, das heißt, es ist die morphotropische Wirkung des Broms auf jene Verbindung sehr nahe gleich derjenigen des Chlors. Bezeichnen wir also solche Elemente oder Radicale, welche bei der Substitution an derselben Stelle im Molecül einer bestimmten Verbindung so ähnliche morphotropische Wirkung ausüben, daß dabei isomorphe Körper entstehen, als „isomorphotrop in Bezug auf jene Verbindung“, so können wir jetzt sagen, Chlor und Brom sind isomorphotrop in Bezug auf Monochlornaphtalintetrachlorid. Sie sind es ferner aber auch in Bezug auf Monobromnaphtalintetrachlorid, denn wenn

von den noch übrigen Wasserstoffatomen eines durch Chlor oder Brom vertreten wird, so entstehen wieder zwei isomorphe Körper, wie die obige Tabelle zeigt. Ja, es entstehen sogar isomorphe Körper, wenn die addirten Chloratome durch gleich viel Bromatome ersetzt werden.

Die Gruppe IV zeigt nun endlich, daß auch Chlor und Brom isomorphotrop sind in Bezug auf Dibromnaphthalintetrabromid.

Daraus ist als höchst wahrscheinlich der Schluß zu ziehen, daß wenn zwei Stoffe, wie Chlor und Brom, in Bezug auf eine Verbindung, wie das Naphtalin, isomorphotrop sind, sie es auch in Bezug auf alle weiteren Derivate derselben sind.

Der Umstand, daß man bereits eine Anzahl Isomorphien zwischen einem Brom- und dem entsprechenden Chlorsubstitutionsprodukte organischer Verbindungen kennt, deutet darauf hin, daß ein solches Gesetz auch bei anderen Verbindungen, als denen des Naphtalins, gelten dürfte. Diese Frage könnte nur durch die krystallographische Untersuchung großer Reihen von Substitutionsprodukten gelöst werden.

Wegen der Isomorphotropie des Chlors und Broms in Bezug auf die Naphtalinverbindungen muß der Körper Trichlornaphtalintetrachlorid, über dessen Krystallform keine Angaben vorliegen, isomorph sein mit Tribromnaphthalintetrabromid und Monochlordibromnaphthalintetrachlorid. Wir können also, wenn wir die morphotropische Aenderung des Chlors oder Broms in Bezug auf das Naphtalintetrachlorid, die ja nahe gleich ist, erforschen wollen, die Krystallform dieser letzten beiden als isomorph substituieren. Dann besitzen wir in der obigen Tabelle eine vollständige Substitutionsreihe von vier Gliedern, nämlich Naphtalintetrachlorid selbst, und dasselbe mit ein, zwei und drei substituierenden Chloratomen. Stellen wir die Krystallformen dieser vier Körper noch einmal zusammen, wobei für den letzten das Mittel aus den beiden isomorphen,

als Approximativwerth angenommen ist, so erhalten wir folgende Tabelle:

	$a$	$b$	$c$	$\gamma$	$p:p$
I. $C_{10}H_8Cl_2$	$= 0,76733$	$: 1$	$: 0,70035$	$112^\circ 25',8$	$109^\circ 20'$
II. $C_{10}H_7Cl_3$	$= 0,79275$	$: 1$	$: 0,74698$	$118 \quad 37,0$	$110 \quad 20$
III. $C_{10}H_6Cl_4$	$= 0,75214$	$: 1$	$: 1,2350$	$115 \quad 40,9$	$(110 \quad 44,3)$
IV. $C_{10}H_5Cl_5$	$= 0,72728$	$: 1$	$: 1,0225$	$107 \quad 25,4$	$110 \quad 30.$

Diese Uebersicht zeigt, daß bei der Substitution von Chlor für Wasserstoff im Naphtalintetrachlorid die Winkel einer Krystallzone ganz nahe gleich bleiben, gerade wie es bei den Benzolderivaten von Groth nachgewiesen ist, daß also auch hier die morphotropische Einwirkung sich nur auf gewisse krystallographische Richtungen erstreckt; hier entweder mehr auf die Schiefe des Axenwinkels, oder mehr auf den Werth der Verticalaxe. Ein einfaches Gesetz über die Gröfse der Aenderung läßt sich indess aus dieser Reihe nicht ableiten. Jedenfalls aber sieht man, daß hier ganz ähnliche gesetzmäßige Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und der Krystallform stattfinden, wie bei den Benzolderivaten. Nur in einem unterscheidet sich obige morphotropische Reihe von denen, wie wir sie unter den Benzolderivaten durch die Untersuchungen Groth's kennen, nämlich dadurch, daß die Differenzen ungleich geringer sind. Dies bedeutet also, daß die morphotropische Aenderung des Chlors in Bezug auf Naphtalinderivate eine viel geringere ist, als in Bezug auf die einfacheren Benzolderivate, und es ist dies in vollem Einklang mit der bereits von Groth ausgesprochenen Ansicht, daß die morphotropische Wirkung eines Stoffes nicht nur von seiner chemischen Natur, sondern auch von der Beschaffenheit derjenigen Verbindung abhängt, in welche er substituierend eintritt. Es ist a priori aus mechanischen Gründen plausibler, anzunehmen, daß ein substituierendes Atom in den Eigenschaften eines complicirteren Molecüls nur eine geringere Aenderung hervorzubringen vermag, als in denen eines aus weniger Atomen bestehenden Molecüls, wie es hier in der That stattfindet.

Auf diese Annahme weisen auch manche Erscheinungen bei unorganischen Verbindungen hin, wo Elemente sich in complicirteren Verbindungen isomorph vertreten, die es in einfacheren nicht mehr thun.

Vorliegende Arbeit wurde im mineralogischen Institut der Universität zu Straßburg ausgeführt. Hrn. Prof. Groth, der mir dabei in der freundschaftlichsten Weise mit seinem Rathe zur Seite stand, spreche ich dafür meinen herzlichsten Dank aus.

## II. *Mineralogische Mittheilungen; von* *G. vom Rath in Bonn.*

(Fortsetzung XII) <sup>1)</sup>.

(Hierzu Tafel II.)

### 65. Ueber das Krystallsystem des Leucits.

Als ich vor mehreren Monaten bei der Beschreibung einiger Leucit-Auswürflinge vom Vesuv äußerte, daß der Leucit in mehrfacher Hinsicht ein ausgezeichneter Körper sey und eine Ausnahmestellung unter den Mineralien einnehme, ahnte ich nicht, daß diese zunächst nur auf sein Vorkommen bezüglichen Worte sich sobald auch in Bezug auf das Krystallsystem dieses merkwürdigen Minerals bewahrheiten sollten.

Im Frühjahr 1871, als ich zufolge gütiger Gewährung des Hrn. Scacchi einige Tage dem Studium der Mineralogischen Sammlung an der Universität Neapel widmete, wurde meine Aufmerksamkeit auf feine, die Flächen der Krystalle bedeckende Streifen gelenkt. Einmal auf diese Linien aufmerksam, fand ich sie vielfach wieder und erkannte bald in ihnen eine fast allgemeine Erscheinung der

1) Diese Ann. Bd. 147, S. 22 — 63 und S. 246 — 282.

aufgewachsenen Leucite. Doch erst nach Vollendung jener Arbeit über gewisse merkwürdige Leucit-Auswürflinge untersuchte ich jene Streifen, welche ich früher für eine blosse Oberflächen-Erscheinung gehalten hatte, genauer und erkannte ihren Verlauf wie derselbe in Fig. 1 Taf. II angedeutet ist. Die Streifen sind demnach parallel, entweder den kürzern (den sog. hexaëdrischen) Kanten oder den symmetrischen Diagonalen der trapezoidischen Flächen. Einen Parallelismus dieser Linien mit den längern (den sog. oktaëdrischen) Kanten des Leucitkörpers beobachtet man nicht, oder nur als eine Ausnahme, deren Erklärung später gegeben werden wird.

Auf ein und derselben Fläche bemerkt man nicht nur eine einzige Streifenrichtung, sondern häufig zwei, zuweilen sogar drei. Niemals kommen indess vier Liniensysteme auf derselben Fläche vor, wie denn die oben angegebenen Richtungen, nämlich parallel den kürzern Kanten und der sog. symmetrischen Diagonale mit der größten Zahl der auf Einer Fläche beobachteten Linienrichtungen übereinstimmen. Sehr häufig treten die Streifen nicht an den Kanten beginnend, sondern in der Fläche hervor und enden in gleicher Weise. Wenn ein Streifen indess eine Kante erreicht, so endet er hier gewöhnlich nicht, sondern setzt auf der angränzenden Fläche fort. In einem besondern Falle enden die Linien auch an den Kanten und überschreiten dieselben nicht, für welches Verhalten eine Erklärung sich später leicht ergeben wird. Untersucht man nun einen Streifen, welcher über zwei, zu einer Kante zusammenstossende Flächen hinwegzieht, etwas näher, so bemerkt man, daß derselbe stets in Einer Ebene bleibt, und daß diese Ebene — die Form des Leucits als diejenige des regulären Ikositetraëder's vorausgesetzt — parallel der Abstumpfungsfläche der sog. symmetrischen Ecken oder, mit andern Worten, eine Fläche des Rhombendodekaëders ist. So liegen z. B. die im rechten oberen Oktanten der Fig. 1. vorherrschenden Streifen in derjenigen Dodekaëderfläche, welche die linke obere symmetrische



Ecke des Leucitkörpers abstumpft. Die Ebene der Streifen, welche über  $i^1$  in diagonalen Richtung, über  $o^2$  und  $i^4$  parallel zur Combinationskante dieser letztern Fläche laufen, entspricht der Abstumpfungsfläche der rechten oberen symmetrischen Ecke. Die Streifen, mit welchen die Flächen  $i^6$  und  $i^7$  geziert sind, und welche parallel sind den Kanten  $i^6 : o^3$  und  $i^7 : o^4$ , entsprechen derjenigen Dodekaëderfläche, welche die vordere obere symmetrische Ecke wegnimmt. Ebenso verhalten sich die kürzern Liniengruppen auf  $i^2$  und  $i^3$  (parallel den Kanten  $o^1 : i^2$  und  $o^2 : i^3$ ) zur hintern oberen Ecke. In gleicher Weise läßt sich für jeden Streifen, welcher eine Kante überschreitet, sogleich die Dodekaëderfläche angeben, in welcher er liegt.

Ueber die Natur dieser merkwürdigen Linien konnte ich nicht in Zweifel bleiben, als ich die betreffenden Krystalle genauer, zumal bei Lampenlicht, betrachtete. Es ergab sich sogleich, daß wir es hier nicht mit irgend welchen, nur der Oberfläche angehörigen Erscheinungen, sondern mit eingeschalteten Zwillingslamellen zu thun haben. Die Streifen besitzen zuweilen eine sehr wahrnehmbare Breite, welche die Beobachtung gestattet, daß ihre Oberfläche in einer etwas andern Lage erglänzt, als die Fläche selbst in welcher die Streifen liegen. Betrachtet man z. B. die Fläche  $o^1$  in einer solchen Stellung, daß sie erglänzt, so sind die Streifen dunkel. Dreht man nun den Krystall um eine Axe parallel jenen Streifen, d. h. der Kante  $o^1 : i^1$  etwa um  $5^\circ$ , so erglänzen die Zwillingslamellen, während die Fläche selbst dunkel wird. Macht man den Versuch dort, wo die Streifung in diagonalen Richtung über die Flächen zieht, so bedarf es einer geringeren, nur etwa  $3\frac{1}{2}^\circ$  betragenden Drehung. Diese Erscheinung bietet, *mutatis mutandis*, die überraschendste Analogie mit den Zwillingslamellen der triklinen Feldspathe dar.

Aus obigen Wahrnehmungen folgt mit absoluter Gewißheit, daß jene gestreiften Leucite dem regulären Systeme nicht angehören können; denn eine Zwillingsbildung parallel einer Dodekaëderfläche kann im regulären Systeme

nicht stattfinden. Um dies einzusehen, stelle man sich ein Ikositetraëder parallel einer Dodekaëderfläche durchschnitten und die eine Hälfte um  $180^\circ$  gegen die andere gedreht vor, so können keinerlei aus- oder einspringende Kanten entstehen. Alles kehrt vielmehr in die frühere Ordnung und Lage zurück. Um die obige Schlusfolgerung durch Messung zu verificiren, prüfte ich — nicht ohne lebhaftes Erwartung — jene Krystalle und fand, daß solche Kanten, welche bei Voraussetzung des regulären Systems hätten identisch sein müssen, Unterschiede bis zu fast  $4^\circ$  zeigen.

Das Krystallsystem der aufgewachsenen Leucite ist quadratisch. Die Leucitform, welche man bisher für ein reguläres Ikositetraëder ansah und Leucitoëder nannte (eine Bezeichnung, welche nun wohl nicht beibehalten werden kann), ist eine Combination eines Oktaëders mit einem Dioktaëder (s. Fig 2 Taf. II) <sup>1)</sup>

Grundform  $o = (a : a : c), P$

Dioktaëder  $i = (\frac{1}{4}a : \frac{1}{2}a : c), 4P2.$

Diese Formen stehen immer in einem fast vollkommenen Gleichgewichte; untergeordnet erscheinen zuweilen:

erstes spitzes Oktaëder  $u = (\frac{1}{2}a : \infty a : c), 2P\infty$

erstes quadratisches Prisma  $m = (a : a : \infty c), \infty P.$

Andere Flächen scheinen beim Leucit niemals vorzukommen. Das Axenverhältniß, hergeleitet aus der Messung der Seitenkante des Dioktaëders  $i : i = 133^\circ 58'$ , wird durch folgende Zahlen ausgedrückt:

$a$  (Seitenaxe) :  $c$  (Verticalaxe) = 1,8998 : 1 oder 1 : 0,52637.

- 1) In dieser Figur wurde dem Dioktaëder eine etwas größere Ausdehnung gegeben, als den Flächen des Oktaëders, um auch äußerlich den nicht regulären Charakter mehr zur Anschauung zu bringen. Die Abweichung der Leucitform vom Ikositetraëder ist in den Zeichnungen einfacher Krystalle kaum wahrnehmbar. Nur in einem Punkte ist die Verschiedenheit sehr deutlich: Bei dem Ikositetraëder in der konventionellen Stellung erscheint eine kürzere oder hexaëdrische Kante der Vorderseite fast vollkommen parallel und theilweise sich deckend mit einer solchen der Hinterseite (s. Fig. 1 Taf. II), während die wahre Leucitfigur (s. 2 Taf. II) jene Kanten deutlich divergent zeigt.

Wäre das System regulär, so müßte unser Fundamentalkwinkel  $= 131^{\circ} 49'$  und das Axenverhältniß der Grundform  $= 2 : 1$  seyn. Aus dem Axenverhältniß berechnen sich für den Leucit folgende Winkel:

$$\text{Endkante von } o = 130^{\circ} 2' 58''$$

$$\text{Seitenkante von } o = 73 \ 19 \ 39$$

$$\text{Neigung der Oktaëderfläche } o \text{ zur Verticalaxe} = 53^{\circ} 20' 10'$$

$$\text{„ „ Oktaëderkante } o \text{ „ „} = 62 \ 14 \ 22$$

$$\text{Endkante von } u = 118^{\circ} 18' 58''$$

$$\text{Seitenkante von } u = 92 \ 56 \ 34$$

$$\text{Neigung der Oktaëderfläche } u \text{ zur Verticalaxe} = 43^{\circ} 31' 43''$$

$$\text{„ „ Oktaëderkante } u \text{ „ „} = 53 \ 20 \ 10\frac{1}{2}$$

$$\begin{array}{l} \text{Primäre Endkante (X) von } i, \text{ liegend unter} \\ \text{der Oktaëderkante} \end{array} = 131^{\circ} 23' 16''$$

$$\begin{array}{l} \text{Sekundäre Endkante (Y) von } i, \text{ liegend unter} \\ \text{der Oktaëderfläche} \end{array} = 146 \ 9 \ 28$$

$$\text{Neigung der Kante X zur Verticalaxe} = 25 \ 24 \ 21$$

$$\text{„ „ „ Y „ „} = 24 \ 7 \ 21.$$

Die Basis des Dioktaëders besitzt folgende ebene Winkel:

$$126^{\circ} 52' 12'' \text{ liegend an den Enden der Seitenaxen,}$$

$$143 \ 7 \ 48 \text{ liegend zwischen den Seitenaxen.}$$

Diese Basis bietet begreiflicher Weise dieselben ebenen Winkel dar wie die drei durch die oktaëdrischen Kanten des Ikositetraëders ( $a : 2a : 2a$ ), 202 gelegten Schnitte. Es berechnen sich ferner folgende Kanten:

$$o : i = 146^{\circ} 37' 4''$$

$$u : o = 149 \ 9 \ 28$$

$$u : i = 150 \ 0 \ 51$$

$$m : i = 150 \ 49 \ 41$$

$$o : o = 106 \ 40 \ 21 \text{ (gegenüberliegend in der Endecke)}$$

$$o : i = 119 \ 10 \ 19 \text{ (über } u)$$

$$i : i = 110 \ 49 \ 6 \text{ (gegenüberliegend in der primären Seitenecke)}$$

$$i : i = 121 \ 39 \ 22 \text{ (gegenüberliegend in der secundären Seitenecke).}$$

Der Leucit, von welchem man bisher glaubte, daß er niemals Zwillinge bilde, ist zur Zwillingsbildung in einem so hohen Grade geneigt, daß es wahrscheinlich keinen einzigen einfachen Leucitkrystall giebt.

Die Zwillingsbildung geschieht nach dem Gesetze: „Zwillingssebene ist eine Fläche des ersten spitzen Oktaëders  $2P\infty(u)$ “. Mit dieser Ebene sind die Krystalle auch verbunden. Die Zwillingssebene neigt sich gegen die Hauptaxe  $= 43^{\circ} 31' 43''$ , gegen eine der beiden Seitenaxen  $46^{\circ} 28' 17''$ .

Eine Zwillingsbildung parallel der Fläche des ersten spitzen Oktaëders  $2P\infty$  ist im quadratischen Systeme sehr ungewöhnlich, ja wahrscheinlich bisher nicht beobachtet, indem die in diesem Systeme gewöhnliche Zwillingsverwachsung nach einer Fläche des ersten stumpfen Oktaëders  $P\infty$  erfolgt. Die Zwillingsverwachsungen des Leucits sind theils regelmässige und schöne Verbindungen zweier Individuen (s. Fig. 3 Taf. II), oder mehrerer Individuen mit mehr unregelmässiger Begränzung (s. Fig. 8 Taf. II), theils polysynthetische Krystalle, bei welchen in einem Hauptindividuum zahlreiche Lamellen parallel den Flächen des ersten spitzen Oktaëders eingeschaltet sind (s. Fig. 1, 7, 9, 10, Taf. II). Ein solcher polysynthetischer Krystall, welchem Zwillingslamellen in vier Richtungen eingeschaltet sind, ist eigentlich als ein Fünfling zu betrachten.

Die Zwillingsbildung des Leucits würde sich nicht so lange der Wahrnehmung entzogen haben, wenn sie nicht eine besondere Eigenthümlichkeit besäße, verschieden von den Zwillingen fast aller andern Mineralien. Während nämlich bei diesen das allgemeine Ansehen der Zwillinge sehr verschieden ist von demjenigen der einfachen Krystalle, indem zugleich eine unsymmetrische Ausdehnung, Verkürzung oder Verlängerung, parallel der Drehungsaxe erfolgt, bleibt bei den Zwillingen des Leucits in ihrer mannichfachen Ausbildung das Gleichgewicht der Gestalt, das scheinbare Ikositetraëder, stets gewahrt. Fig. 3 Taf. II

wird eine deutliche Vorstellung des einfachsten Falls der Zwillingsbildung gewähren. Die Gruppe ist in einer solchen Stellung gezeichnet, daß die Zwillings- und Verwachsungsebene, welche oben durch einspringende, unten durch ausspringende Kanten bezeichnet ist, die Lage der sog. Längsfläche besitzt, während die Ebene der Verticalaxen beider Individuen der Querfläche entspricht. Diese Hauptaxen schließen den Winkel  $87^{\circ} 3' 26''$  ein, derselbe wird halbirt durch die Zwillingssebene. Der Anblick der Figur lehrt, daß ein solcher Zwilling, wenn man die sehr stumpfen Winkel an der Gränze der Individuen übersieht, leicht mit einem einfachen Krystall kann verwechselt werden.

Je nach der Lage der Zwillingssebene können sechs verschiedene Kanten an der Gränze zum Vorschein kommen. Die Fig. 4, 5 und 6 Taf. II stellen die drei verschiedenen möglichen Lagen der Berührungsebene dar, aus denen sich die sogleich zu erwähnenden sechs Zwillingskanten ergeben. Jene drei Figuren sind gerade Projectionen auf eine Ebene parallel einer Fläche des zweiten quadratischen Prismas. Die Zwillingssebene erscheint verkürzt zu einer verticalen Linie.

In Fig. 4 Taf. II herrscht das eine Individ so sehr über das andere vor, daß das letztere nur eine aus zwei Flächen  $o$  und zwei  $i$  gebildete Ecke konstituiert. Die Zwillingskanten  $i:o$  oder  $o:i$  betragen hier  $179^{\circ} 8' 37''$ ; oben ein-, unten ausspringend. Der Winkel, unter welchem die Kanten  $i:i$  und  $o:o$  oder  $o:o$  und  $i:i$  zusammenstoßen, beträgt  $179^{\circ} 24' 43''$ .

Fig. 5 Taf. II zeigt zwar das eine Individ noch über das andere vorherrschend, doch nicht mehr in gleicher Weise wie im ersten Fall. Das weniger entwickelte Individ besitzt vier Flächen  $o$  und sechs Flächen  $i$ . In dieser Lage der Zwillingssebene begegnen sich die Flächen  $i:o$ ,  $o:i$  unter  $175^{\circ} 8' 20''$ , oben ein-, unten ausspringend. Die beiden Flächen  $i:i$ , über welche die Gränze in der Rich-



tung der unsymmetrischen Diagonale verläuft, fallen genau in Eine Ebene. Es ist dies eine Folge der Thatsache, daß die Flächen  $i'$  und  $i''$  parallele und natürlich gleiche Combinationskanten bilden würden, wenn sie mit  $u$ , der Zwillingssebene, zum Durchschnitt kämen. Die ebenen Winkel zwischen den Kanten  $i:i$  und  $o:o$  in der Projectionsebene der Figur beträgt hier  $174^\circ 42' 9''$ .

Fig. 6 Taf. II stellt den dritten Fall dar, in welchem die Zwillingssebene den Krystall symmetrisch theilt. Es begegnen sich hier die Flächen  $o:o$  unter  $151^\circ 28' 44''$ , die  $i:i$  am untern Ende unter  $141^\circ 45' 48''$ , während die in der Richtung einer symmetrischen Diagonale laufende Zwillingsskante  $i:i$  den Winkel  $176^\circ 39' 36''$ , oben ein-, unten ausspringend bildet. Dieser Winkel müsste (gleich den andern Zwillingsskanten), wenn die Leucitform ein Ikositetraëder wäre,  $180^\circ$  betragen, weil eine Dodekaëderfläche rechtwinklig steht zu vier Ikositetraëderflächen.

An eines der Individuen der Gruppe Fig. 3 Taf. II fügt sich nicht selten ein drittes Individ an, und zwar meist in der Weise, daß die Hauptaxe dieses letzteren nicht in der Ebene liegt, welche durch die Hauptaxen der beiden ersten Individuen bestimmt ist. Indem nun das zweite und dritte Individ, welche mit dem ersten zwillingsverwachsen sind, auch mit einander zur Berührung kommen, können noch andere stumpfe aus- oder einspringende Kanten entstehen als die drei oben angegebenen. Die Grenzen der zu einer solchen Gruppe verbundenen Individuen werden in letzterem Falle nicht immer durch wohlgebildete Zwillingsskanten, sondern durch Knickungen bezeichnet. Dadurch wird es zuweilen fast unmöglich, die Gruppe in ihre einzelnen Theile aufzulösen, wie später an einem Beispiel gezeigt wird. Jetzt erst, nachdem wir die Zwillingsbildung des Leucits kennen gelernt haben, wird es uns möglich seyn, den polysynthetischen Krystall (Fig. 1 Taf. II) vollkommen zu verstehen. Derselbe ist, wie bereits oben angedeutet, als ein Fünfling aufzufassen,

indem nämlich in den herrschenden Krystall nach vier verschiedenen Richtungen, entsprechend den Flächen des ersten spitzen Oktaëders, Zwillingslamellen eingeschaltet sind. In Bezug auf die Zahl der Streifenrichtungen leuchtet nun ein, daß auf den Oktaëderflächen  $o$  höchstens drei, auf den Dioktaëderflächen nur zwei erscheinen können. Von jenen vier Ebenen der Zwillingslamellen schneiden nämlich zwei die Oktaëderfläche in parallelen Linien, erscheinen demnach nur als Ein Streifensystem. Die Dioktaëderfläche wird von zwei Lamellensystemen gleichfalls in parallelen Linien geschnitten, es entsteht eine Streifung parallel der fast symmetrischen Flächendiagonale. Das dritte System erzeugt eine Streifung parallel der Combinationskante  $o : i$ . Das vierte Streifensystem kann nicht zur Erscheinung kommen, weil die betreffenden Flächen des Hauptkrystalls und der Lamelle vollkommen ins Niveau fallen. Es erklärt sich jetzt, weshalb gewisse Linien-systeme auf einer Fläche  $i$  nicht fortsetzen auf eine benachbarte  $i$ , sondern an der Kante plötzlich enden. Die Streifen z. B. auf  $i^2$ , welche von  $i^1$  herüberkommen, verschwinden an der Kante  $i^2 : i^6$  und können auf  $i^6$  nicht fortsetzen. Auch ist es klar, daß auf den Flächen  $i$  keine Streifen weder parallel den secundären noch den primären Endkanten auftreten können. Es folgt Alles aus der Lage der vier Flächen  $u$  zu den Flächen der Grundform und des Dioktaëders.

Von der Ausbildung der Leucitkrystalle legen folgende Messungen Zeugniß ab:

Krystall 1.	$o^1 : o^2 = 130^\circ 6'$	(ber. $130^\circ 3'$ )
	$o^2 : o^5 = 129 58$	
	$i^1 : i^5 = 133 58$	Fundamentalwinkel
	$i^2 : i^6 = 134 0$	
	$i^3 : i^7 = 133 55$	
	$i^2 : i^3 = 131 24$	(ber. $131^\circ 23'$ )
	$i^6 : i^7 = 131 23$	
	$i^1 : i^2 = 146 8$	(ber. $146^\circ 9\frac{1}{2}'$ )
	$i^3 : i^4 = 146 12$	

Krystall 1.	$i^5 : i^6 = 146^\circ 10'$
	$i^3 : i^7 = 110 \ 47$ (ber. $110^\circ 49'$ )
Krystall 2.	$i^1 : i^5 = 133 \ 59$
	$i^2 : i^3 = 131 \ 23\frac{1}{2}$
	$i^6 : i^7 = 131 \ 23$
	$i^1 : i^2 = 146 \ 6$
	$i^3 : i^4 = 146 \ 9$
	$i^5 : i^6 = 146 \ 13$
	$o^1 : i^1 = 146 \ 37$ (ber. $146^\circ 37'$ )
	$o^1 : i^2 = 146 \ 37$
	$o^1 : i^3 = 119 \ 13$ (ber. $119^\circ 10\frac{1}{3}'$ )
	$i^1 : i^3 = 98 \ 46\frac{1}{2}$ (ber. $98^\circ 47\frac{1}{2}'$ )
Krystall 3.	$i^2 : i^3 = 131 \ 23$
	$i^1 : i^2 = 146 \ 6$
	$i^3 : i^4 = 146 \ 9\frac{1}{2}$
	$o^1 : i^1 = 146 \ 38$
	$o^1 : i^2 = 146 \ 35\frac{1}{2}$ .

Am Krystall 1 konnte außerdem die Zwillingsskante  $o : i$  zwei Mal gemessen werden  $= 175^\circ 8'$  und  $175^\circ 11'$  (ber.  $175^\circ 8\frac{1}{3}'$ ). Die vorstehenden Messungen beweisen wohl zum Genüge, daß wenigstens zuweilen die Leucite mit höchster Regelmäßigkeit ausgebildet sind. Die drei gemessenen Krystalle, deren Flächen von vorzüglicher Beschaffenheit, waren aus Einer Druse eines Kalkauswürflings gebrochen. Alle in Drusen aufgewachsenen Leucite gehören unzweifelhaft gleich jenen drei gemessenen Krystallen dem quadratischen Systeme an. Die stumpfen Zwillingsskanten sind fast an jedem solchen Krystalle, wenn man einmal darauf aufmerksam geworden, mit Leichtigkeit wahrzunehmen. Zwillinge von der regelmäßigen Ausbildung der Fig. 3 Taf. II sind gar nicht selten: ich verdanke solche der gütigen Mittheilung der HH. Rose und Scacchi. Nicht alle aufgewachsenen Leucite scheinen genau denselben Winkel zu besitzen noch auch eine gleiche Constanz derselben, wie die oben angeführten. Die Ursache solcher Abweichungen liegt, zum Theil wenigstens, in der vielfach sich wiederholenden Zwillingssbildung,

welche die Deutung und Unterscheidung der Flächen *o* und *i* oft sehr erschwert, zuweilen sogar unmöglich macht. Man erwäge nur, daß an ein erstes Individuum sich vier Nebenindividuen anschließen können, daß jedes dieser letzteren wieder drei neue Stellungen, gleichsam von Individuen dritter Ordnung, ermöglicht, daß endlich diese zahlreichen Krystalltheile von derselben, in der äußern Erscheinung einfachen Leucitform umschlossen werden, an deren Oberfläche man nur durch Beobachtung der aus- und einspringenden Kanten, oder Knickungen resp. Rundungen von Flächen die einzelnen Individuen erkennen kann.

Was die eingewachsenen Leucite betrifft, so gestatten diese keine genauen Messungen, und so war es mir nicht möglich, für diese die Verschiedenheit der Winkel, entsprechend dem quadratischen Charakter des Systems, zu konstatiren. Die vom Vesuv bei verschiedenen Eruptionen 1822, 45, 47 usw. ausgeschleuderten Krystalle zeigen zwar zuweilen glänzende Flächen; ihre Reflexbilder sind indeß fast immer verwaschen oder mehrfach. Sehr häufig bemerkt man stumpfe aus- und einspringende Kanten, zum Beweise daß auch diese Krystalle ähnlich den aufgewachsenen gebildet sind. In der That scheinen die ursprünglich eingewachsenen Krystalle in hohem Grade polysynthetischen Baues zu seyn.

Angesichts der unerwarteten Thatsache, daß ein Mineral, welches bisher als eines der ausgezeichnetsten Beispiele des regulären Systems galt, jetzt als ein quadratisches betrachtet werden muß, schien mir der Nachweis der chemischen Zusammensetzung von Krystallen aus derselben Druse, welche auch das Material zu obigen Messungen geliefert hatte, dringend geboten. Zu der früher schon ausgesprochenen Vermuthung, daß es einen Natronleucit gäbe, gesellte sich in Bezug auf unsere Krystalle der Gedanke, ob vielleicht bei den aufgewachsenen Leuciten ein Gehalt an Natron die Abweichung vom regulären Systeme bedinge, wie etwa der Albit bei ähnlicher

Formel sich auch vom Orthoklas unterscheidet. Diese Vermuthung erheischte eine bestimmte Antwort, bevor die Frage nach dem Krystallsystem des Leucits als definitiv entschieden gelten konnte.

Krystalle, entnommen derselben Druse wie die gemessenen, ergaben mir folgendes Resultat (angewandte Menge = 0,927 Gr.):

Spec. Gew. 2,479 (bei 23° C.)		
Kieselsäure	55,21	Ox. 29,44
Thonerde	23,70	11,07
Kalk	0,43	0,12
Kali	19,83	3,37
Natron	1,21	0,31
<hr/>		
100,38.		

Sauerstoffproportion  $3,80 : 11,07 : 29,44 = 1,03 : 3 : 7,96$ , also sehr nahe  $= 1 : 3 : 8$ ; entsprechend der bisher allgemein für den Leucit angenommenen Formel  $K_2O, Al_2O_3, 4SiO_2$  oder  $K_2Al_2Si_4O_{12}$ , welche verlangt: Kieselsäure 54,92; Thonerde 23,52; Kali 21,56.

Das feine Pulver des Minerals war durch Chlorwasserstoffsäure vollkommen zersetzbar. Obige Analyse beweist demnach, daß die aufgewachsenen, dem quadratischen Systeme angehörigen Leucite keine andere als die normale Mischung besitzen, und es unterliegt deshalb wohl kaum einem Zweifel, daß auch die eingewachsenen, einer genauen Messung nicht fähigen Krystalle quadratisch krystallisiren.

Mit der neuen krystallographischen Bestimmung des Leucits steht nun auch das optische Verhalten dieses Minerals mehr im Einklange, als es bei der bisherigen Annahme einer regulären Krystallisation der Fall war. Aus der Untersuchung, welche wir Hrn. Des Cloizéaux verdanken (*Nouv. recherches s. l. propriétés optiques des cristaux*, 1867, S. 3—5) folgt, daß der Leucit im polarisirten Lichte sich keineswegs wie ein regulärer Körper verhält. Des Cloizeaux sagt: „Die Erscheinungen,



welche man bei polarisirtem Lichte wahrnimmt, sind wesentlich verschieden und wechseln je nach der Platte, welche man der Prüfung unterwirft und nach der Richtung, in welcher die Platte aus dem Krystall geschnitten ist“. Des Cloizeaux erwähnt auch die zahlreichen Streifen, welche im polarisirten Lichte erscheinen, und es entging seinem Scharfsinn nicht, daß diese Streifen „*ou fissures*“ in der Ebene einer Dodekaëderfläche liegen. Hätte ihm nicht, gleich allen Fachgenossen, der reguläre Charakter unseres Minerals als über jeden Zweifel erhaben gegolten, so würde er gewiß jene Streifen als Zwillingslamellen gedeutet und sogleich den wahren Charakter des Systems erkannt haben. Allen, welche mit Hülfe des polarisirenden Mikroskops dünne Platten von Leucitgesteinen untersucht haben, sind die eigenthümlichen Streifen der Leucite wohlbekannt. Sie sind eine Folge derselben Zwillingsbildung, welcher oben bei den aufgewachsenen Krystallen beschrieben wurde <sup>1)</sup>.

Die Krystallisation des Leucits kann nun als eine der eigenthümlichsten unter allen Mineralien gelten. Obgleich

- 1) Ueber die Streifen, welche der Leucit im polarisirten Lichte zeigt, hat Hr. Prof. Zirkel ausführliche und genaue Mittheilungen gemacht (s. Zeitsch. d. deutsch. geol. Ges. Bd. XX, 147—151; 1868). „Sehr viele, zumal die größeren Leucitdurchschnitte, sagt Zirkel, bieten deutliche Polarisationsphänomene dar. Dieselben bestehen darin, daß in dem dunkel werdenden Leucitdurchschnitt ein oder mehrere Systeme von parallelen Streifen zum Vorschein kommen, daß zuweilen selbst der ganze Leucitdurchschnitt aus abwechselnd dunklen und lichten Linien besteht usw. Die Streifen erreichen mitunter eine ungemeine Dünne und Zartheit, es giebt solche deren Dicke weniger als 0,002 Mm. beträgt. Nicht alle Leucite zeigen jene Erscheinung. Dicht neben gestreiften Durchschnitten sieht man andere, welche bei gekreuzten Nicols gänzlich dunkel werden“. „Den Streifen entspricht eine sehr feine mikrolamellare Structur des Leucits“. Zirkel wirft dann am Schlusse seiner verdienstvollen Untersuchung über die mikroskopische Structur der Leucite — indem er an eine ähnliche Ansicht Marbachs (Diese Ann. Bd. 94 S. 42) erinnert — die Frage auf: „Wäre es nicht möglich, daß in den Leuciten die polarisirenden Lamellen einem mit regulärem Kalileucit verwachsenen doppeltbrechenden Natronleucit angehören?“

nämlich die Zwillingsbildung und die Winkelverschiedenheiten denselben unbedingt vom regulären Systeme ausschliessen, so nähert er sich diesem letztern dennoch wieder durch sein Pseudo-Ikositetraëder, der ausschliesslich herrschenden Combination des Oktaëders mit dem Dioktaëder  $4P2$ . Dieser dem Regulären sich nähernde Charakter des Leucits bestätigt sich auch darin, daß untergeordnet sowohl die Flächen des ersten spitzen Oktaëders als auch diejenigen des ersten Prisma's hinzutreten. Eine hiermit vergleichbare Hinneigung eines Krystallsystems zu einem andern mit mehr symmetrischem Charakter findet sich bekanntlich mehrfach bei rhombischen Mineralien; wenn nämlich das Verhältniß der Horizontalaxen sich den Werthen  $1,732 : 1$  (Makroaxe zur Brachyaxe) nähert, oder, mit andern Worten, der Winkel der Basis nahe  $120^\circ$  beträgt. Wie das verticale rhombische Prisma durch das Brachypinakoid zu einem scheinbaren hexagonalen Prisma ergänzt wird, so bildet die Combination des Oktaëders  $P$  mit einem Brachydoma  $2\check{P}\infty$  ein Pseudodihexaëder. Die Beispiele dieser rhombischen Systeme und des Leucits zeigen demnach, daß, wenn das Axenverhältniß eines Oktaëders von der Art ist, daß durch Combination mit einer andern Form eine Gestalt entstehen kann, welche in Bezug auf ihre Winkel einer Grundform eines mehr symmetrischen Systems nahe kommt, so nimmt jene Combination in ihrem Auftreten den Charakter einer einfachen Form an. Freilich können wir beim Leucit die Ursache des stets herrschenden Pseudo-Ikositetraëders nicht allein in der Annäherung des Polkantenwinkels der Grundform an den Werth  $131^\circ 49'$  (Winkel des Ikositetraëders) erkennen; denn dann könnten wir noch bei andern quadratischen Mineralien das Vorherrschen einer Leucitform erwarten. Der Vesuvian z. B., mit der Polkante  $129^\circ 20'$ , könnte gleichfalls eine dem regulären Ikositetraëder verwandte Form darbieten. Unter den zahlreichen Combinationsformen des Vesuvians findet sich auch das Dioktaëder ( $\frac{1}{3}a : \frac{1}{4}a : c$ ),  $4P2$ , welches im Allgemeinen nicht häufig beobachtet wird. Niemals

hat man aber beim Vesuvian diese, dem Ikositetraëder verwandte Combination als herrschende Form gesehen. Es muß demnach dem Leucit eine besondere Hinneigung zum regulären System innewohnen.

Es gesellt sich nun der Leucit zu jener ausgezeichneten Reihe quadratischer Mineralien, welche für den Vesuv so charakteristisch sind: Zirkon, Humboldtith, Mejonit, Mizzonit, Sarkolith und Vesuvian.

Nachdem Obiges geschrieben (s. Monatsber. d. K. Ak. zu Berlin, 1. Aug. 72), erhielt ich durch die Güte der HH. G. Rose, Scacchi, Ewald und Hessenberg mehrere ausgezeichnete Krystalle, deren Untersuchung unsere Kenntniß der Leucitkrystallisation zu fördern geeignet schien. Hrn. Scacchi verdanke ich außerdem eine Sammlung jener merkwürdigen vesuvischen Auswürflinge (der Eruption vom 26. April 1872), welche neugebildete Leucite zeigen. Auf diese, in zerstörter alter leucitischer Lava durch Sublimation neugebildeten Leucite gründet Hr. Scacchi vorzugsweise seine Ansicht, daß dies Mineral ein polysymmetrischer Körper sey (etwa vergleichbar dem schwefelsauren Kali) und sowohl im quadratischen als auch im regulären System krystallisiren könne. An die Untersuchung der mir anvertrauten Krystalle werden sich deshalb Mittheilungen über die neugebildeten Leucite sowie eine Discussion der Scacchi'schen Ansicht knüpfen.

Fig. 7 Taf. II ist ein Portrait des Ewald'schen Krystalls. Die meisten Flächen erlauben genaueste Messungen. Als ich früher in den Fig. 4, 5, 6, Taf. II die dreifache Modification in der Ausdehnung der Zwillingseindividen darlegte, kannte ich nur Krystalle wie Fig. 3 Taf. II. Der Krystall des Hrn. Ewald ist nun eine Bestätigung der Fig. 4 Taf. II. Das herrschende Individ ist in gerader Projection auf eine Ebene des (nicht vorkommenden) zweiten Prismas gezeichnet. Diesem Krystall ist ein Zwillingstück angefügt, gleich einer aus den Flächen o

und  $\bar{i}$  gebildeten vierseitigen Pyramide, genau wie die Fig. 4 Taf. II es verlangt. Außerdem ist dem Hauptindivid eine breite Zwillingslamelle eingeschaltet, welche ihrer Stellung nach demselben krystallographischen Individ angehört wie das vordere pyramidale Stück. Die stumpfen Kanten sind mit größter Deutlichkeit wahrzunehmen — aus- und einspringend; in den Figuren mit  $a$  oder  $e$  bezeichnet — genau wie die obigen Voraussetzungen es erheischen. Die Zwillingslamelle trägt selbst wieder feine Streifen, welche demnach dieselbe Stellung besitzen wie das Hauptindivid. Man bemerke, daß die Streifen und die Zwillingsgränze der Fläche  $i^6$  nicht übertreten auf  $i^5$ , was am Original auf das Deutlichste wahrnehmbar ist. Es liegen nämlich die entsprechenden Flächen  $i$  beider Individuen auf der Fläche  $i^5$  vollkommen im Niveau; entsprechend der unsymmetrischen Diagonale in Fig. 5 Taf. II. Die Streifen auf  $i^3$  gehören einem dritten Individ an, dessen Zwillingssebene die obere (fast symmetrische) Ecke  $i^2 i^4 oo$  abstumpfen würde. An diesem Zwillingskrystall wurden folgende Kanten gemessen:

$i^1 : i^2$	$= 133^\circ 58'$	(ber. $133^\circ 58'$ )
$i^3 : i^4$	$= 134 \quad 1$	"
$i^5 : i^6$	$= 133 \quad 57$	"
$i^7 : i^8$ 1)	$= 134 \quad 3$	"
$i^1 : i^3$	$= 131 \quad 14$	(ber. $131^\circ 23\frac{1}{4}'$ )
$i^2 : i^4$	$= 131 \quad 20$	"
$i^5 : i^7$	$= 131 \quad 23$	"
$i^6 : i^8$	$= 131 \quad 23$	"
$i^3 : i^5$	$= 146 \quad 9\frac{1}{2}$	(ber. $146^\circ 9\frac{1}{2}'$ )
$i^4 : i^6$	$= 146 \quad 10$	"
$i^5 : o$	$= 146 \quad 43$	"
$o^3 : i$	$= 146 \quad 37$	"
$\bar{o}^1 : \bar{o}^3$	$= 130 \quad 3$	(ber. $130^\circ 3'$ )
$i^1 : \bar{o}^1$	$= 179 \quad 14$	(ber. $179^\circ 8\frac{1}{2}'$ ) einspr.
$i^1 : \bar{o}^3$	$= 179 \quad 7$	"
$o : i$	$= 179 \quad 7\frac{1}{2}$	ausspr. "

1) Diese Flächen gehören der Hinterseite an und gränzen an  $i^5$  und  $i^6$ .

Wenn wir, wie es bei diesem ausgezeichneten Krystall der Fall ist, nicht nur die Kanten des einfachen Individu, sondern auch die überaus stumpfen, dem bloßen Auge kaum mehr sichtbaren Zwillingskanten, parallel der fast symmetrischen Diagonale, mit den berechneten Winkeln sehr nahe oder vollkommen übereinstimmend sehen, so müssen wir den Gedanken an zufällige Knickungen der Flächen und dergl. aufgeben und können nur die Stabilität der Flächen bewundern.

Hessenberg's Krystall ist ein Zwilling, dessen beide Individuen fast genau im Gleichgewicht stehen, entsprechend Fig. 6 Taf. II (welche Zeichnung eine mir damals — Monatsber. d. Ak. — noch nicht vorliegende Modification darstellen sollte). Der Krystall ist mit demjenigen Ende frei ausgebildet, an welchem die *i i* sich begegnen; gerundet und abgebrochen hingegen an demjenigen — in der Fig. 6 Taf. II dem obern — Ende, an welchem die *o o* erscheinen müssen. Es ist überhaupt eine seltsame Eigenthümlichkeit des Leucits, daß er seine Oktaëderflächen zu verbergen und die Dioktaëderflächen *i* dem Beschauer zuzukehren strebt. In Folge deß hat man ziemlich selten Gelegenheit, die Kanten der Grundform zu messen, wie bereits obige Daten verrathen. Es gilt dies sowohl für die Zwillinge als auch für die mehr einfachen Krystalle. In Folge dieser Thatsache gelangte ich erst auf einem Umwege zur richtigen Erkenntniß des Systems, welches ich zuerst für rhombisch hielt. Bei den aufgewachsenen Krystallen stößt man nämlich vorzugsweise auf solche, welche eine primäre Seitenecke des Dioktaëders als Scheitel ausgebildet zeigen. So nahm ich die Form für rhombisch und fand das Verhältniß der supponirten Brachyaxe zur Verticalaxe genau wie 2 : 1, welche Relation mich erst zur Erkennung des quadratischen Systems führte.

Der Hessenberg'sche Krystall erscheint zwar dem bloßen Auge tadelloß. Das Fernrohrgoniometer läßt indess die Reflexe etwas verwaschen erscheinen, so daß die Messungen nicht von gleichem Werthe wie die des Ewald's-



schen Krystalls sind. An jedem der beiden zum Zwillinge verbundenen Individuen wurden zunächst zwei Seitenkanten des Dioktaëders bestimmt:

$$i^1 : i^2 = 133^\circ 50' \text{ (ber. } 133^\circ 58')$$

$$i^3 : i^4 = 133 \quad 53 \quad "$$

$$\underline{i^1} : \underline{i^2} = 133 \quad 47 \quad "$$

$$\underline{i^3} : \underline{i^4} = 133 \quad 56. \quad "$$

Die Messungen zweier Dioktaëder-Endkanten an jedem Individ ergaben:

$$i^1 : i^3 = 131^\circ 31' \text{ (ber. } 131^\circ 23\frac{1}{2}')$$

$$i^2 : i^4 = 131 \quad 39 \quad "$$

$$\underline{i^1} : \underline{i^3} = 131 \quad 38 \quad "$$

$$\underline{i^2} : \underline{i^4} = 131 \quad 40 \text{ (circa). } "$$

Die Zwillinguskanten, welche in der Richtung einer symmetrischen Diagonale verlaufen (Fig. 6 Taf. II), wurden bestimmt:

$$i : \underline{i} = 177^\circ 4' \text{ (ber. } 176^\circ 39\frac{1}{2}')$$
 ausspr.

$$\underline{i} : \underline{i} = 177 \quad 0 \quad " \quad \text{einspr.}$$

Während demnach die Messungen für die Seitenkanten von  $i$  einen zu kleinen Werth ergaben, sind die primären Endkanten von  $i$  zu groß. Die Differenz zwischen beiden Kanten, nämlich den Seiten- und den Endkanten, ist weniger bedeutend als unser Axenverhältniß es verlangt, oder — mit andern Worten — die Combination  $oi$  dieses Leucitkrystalls nähert sich etwas mehr dem regulären Ikositetraëder als die typischen Krystalle.

Fig. 8 Taf. II stellt einen Drilling dar, welchen mir G. Rose anvertraute. Außer den gewöhnlichen Flächen kommen an demselben die seltenen Flächen des ersten spitzen Oktaëders  $u$  und des quadratischen Prismas  $m$  vor. In Folge der Zwillingbildung liegen  $m$  und  $u$  neben einander, fast in gleichem Niveau. Durch die römischen Zahlen I, II, III sind die drei Individuen bezeichnet, aus denen das scheinbare Ikositetraëder sich zusammensetzt. Die Zwillingsebene der beiden Individuen I und II ist in unserer Gruppe

auch als Krystallfläche  $u$  vorhanden. Die Stellung dieser beiden Individuen ist genau dieselbe wie beim Zwillings (Fig. 7 Taf. II) diejenige des herrschenden Individuums zur eingeschalteten Zwillingslamelle.  $i^5$  und  $i$  fallen vollkommen ins Niveau, daher die Gränze, nachdem sie die Flächen  $m$  und  $u$  geschieden, erlischt. Die Individuen II und III haben zur Zwillingssebene die, gleichfalls als Krystallfläche auftretende,  $u$ . Es folgt aus dem Gesagten, daß I und III zwar in Zwillingsstellung sich befinden zum Individuum II, nicht aber zu einander. Die Fläche  $i^7$  ist also gemeinsam den Individuen I und II, und die einspringende Kante, welche die genannte Fläche von  $o^1$  scheidet, ist eine wahre Zwillingskante; nicht so aber die Kante zwischen  $o^1$  und  $i$ . Diese ist „unregelmäßig“.

Krystalle wie Fig. 8 Taf. II bieten nun den Schlüssel zum Verständniß der polysynthetischen Verwachsungen dar, welche begreiflicherweise, wenn die Zahl der verbundenen Individuen größer ist, bald unentwirrbar werden. Folgende Messungen geben Auskunft über die Bildung unseres Drillings.

$i^1 : i^2 = 133^\circ 34\frac{1}{2}'$	(ber. $133^\circ 58'$ )
$i^3 : i^4 = 133 \quad 30$	„
$i^1 : i^2 = 133 \quad 25$	„
$i^1 : i^3 = 131 \quad 46$	(ber. $131^\circ 23\frac{1}{2}'$ )
$i^2 : i^4 = 131 \quad 57$	„
$i^1 : i^3 = 131 \quad 40$	„
$o^1 : o^3 = 130 \quad 1$	(ber. $130^\circ 3'$ )
(ein 2. Bild = $130 \quad 58$ )	
$i^3 : i^5 = 146 \quad 14$	(ber. $146^\circ 9\frac{1}{2}'$ )
$i^1 : i^7 = 146 \quad 30$	circa „
$i^1 : i^7 = 145 \quad 54$	„
$o^1 : i^1 = 146 \quad 17$	(ber. $146^\circ 37'$ )
$o^1 : i^7 = 146 \quad 11$	„
$o^3 : i^3 = 146 \quad 46$	„

$\bar{o}^1 : \bar{o}^2 = 150 \ 16$	(ber. $151^\circ 18'_2$ )
$\bar{i}^2 : \bar{u} = 109 \ 14$	(ber. $109^\circ 7'_1$ )
$\bar{i}^2 : \bar{o}^1 = 176 \ 25$	(ber. $175^\circ 8'_3$ )
$\bar{i}^4 : \bar{o}^3 = 176 \ 23$	"
$\bar{i}^7 : \bar{o}^3 = 175 \ 54$	"
$\bar{i}^7 : \bar{o}^1 = 176 \ 2$	"

Bei diesem Krystall macht sich eine noch grössere Abweichung geltend wie bei demjenigen *Hessenberg's*, und zwar in demselben Sinne, so daß die Differenz zwischen der Seitenkante und der primären Endkante des Dioktaëders geringer ist als die Axenverhältnisse es erheischen. Denken wir uns in der Gruppe Fig. 8 Taf. II das Individ II mehr ausgedehnt, sodaß sämtliche vier Flächen *o* zum Vorschein kommen, so erhalten wir das Bild eines andern ausgezeichneten Krystalls der Berliner Sammlung, des einzigen, an welchem ich sämtliche vier Oktaëder-Endkanten messen konnte =  $130^\circ 10'$ ,  $130^\circ 4'$ ,  $130^\circ 10'$ ,  $130^\circ 8'$ , demnach in naher Uebereinstimmung mit dem berechneten Werthe  $130^\circ 8'$  und zum erneuten Beweise der quadratischen Krystallisation des Leucits. Zwei Combinationskanten *o* : *i* desselben Individs ergaben die Werthe  $146^\circ 35'$ ,  $146^\circ 29'$  (ber.  $146^\circ 37'$ ); eine Dioktaëder-Endkante *i* : *i* =  $131^\circ 12'$  (ber.  $131^\circ 23'_1$ ). Die einspringenden Zwillingskanten *o* : *i* messen =  $175^\circ 44'$  und  $175^\circ 53'$  (ber.  $175^\circ 8'_3$ ). Auch hier weichen, wie bei dem vorigen Krystall, die Zwillingskanten besonders von dem Werthe der Normalgestalt ab. Sie sind stumpfer. Höchst wahrscheinlich liegt die Ursache in dem polysynthetischen Bau der Gruppe, vermöge dessen dieselbe sich allmählig scheinbar der Idealgestalt, dem Ikositetraëder, nähert.

Aus dem oben über die Zwillingsbildung unter Hinweis auf Fig. 1 Taf. II Gesagten geht hervor, daß die Streifen auf den Dioktaëderflächen weder den primären noch den secundären Endkanten parallel gehen können, sondern entweder der Combinationskante *o* : *i* oder der-

jenigen  $u:i$  (der fast symmetrischen Diagonale entsprechend) parallel sein müssen. Desgleichen wurde nachgewiesen, daß auf den Oktaëderflächen die Zwillingsstreifen nicht parallel der Kante  $o:u$  (oder der symmetrischen Diagonale) sondern stets nur parallel einer Combinationskante  $o:i$  seyn können.

Wenn sich nun nichtsdestoweniger Krystalle finden, deren Flächen  $o$  gestreift sind entsprechend der symmetrischen Diagonale, oder deren Dioktaëderflächen Zwillingskanten parallel einer secundären Endkante tragen —, wenn zugleich solche Krystalle vielfach abweichende, dem regulären Ikositetraëder mehr genäherte Winkel besitzen, so könnte man leicht verzweifeln, den durch ein solches Wirrniss leitenden Faden zu finden und zu dem Glauben verleitet werden, es existirte neben dem quadratischen Leucit noch eine zweite Varietät von chemisch gleicher Zusammensetzung, welcher sehr nahe oder genau die Gestalt des regulären Ikositetraëders zukomme. In der That waren mir Zwillingsgränzen, welche in der Ebene einer Fläche des quadratischen Prisma's  $m$  zu liegen schienen (s. Fig. 9 Taf. II), anfangs unerklärlich. Indefs schon der früher besprochene Drilling Fig. 8 Taf. II zeigte auf der Fläche  $i'$  eine einspringende Kante parallel der secundären Endkante  $i':i'$ , und ist wohl geeignet, auch das Verständniß complicirterer Fälle anzubahnen.

Man erinnere sich, daß bei mehrfacher Zwillingsverwachsung, wenn dieselbe aus ein und demselben Gesetze hervorgegangen ist, die verschiedenen Individuen zweiter oder dritter Ordnung mit einander in Berührung kommen, sich durchwachsen und Kanten bilden können; daß dies aber nicht statt findet, wenn die polysynthetische Verwachsung eine Folge verschiedener Gesetze ist. Als Beispiel des ersten Falls kann der Kalkspath, des zweiten der Anorthit gelten. Da nun den Verwachsungen des Leucits nur Ein Gesetz zu Grunde liegt, so können sich mit dem primären Individ nicht nur die vier Zwillingsindividuen erster Ordnung in Kanten verbinden, sondern

auch diese unter einander, sowie die Zwillingsindividuen zweiter Ordnung mit dem primären Individ, sowie mit allen erster Ordnung u. s. f. So entstehen unter dem täuschenden Schein einer einfachen Form Krystallaggregate, deren kleinste Theile fast zahllosen Stellungen angehören. Die schliesslich entstehenden Kanten der komplexen Form, welche aber nichts weniger als eine wahre Krystallgestalt ist, können natürlich nicht mit den normalen Werthen übereinstimmen, sondern nähern sich, indem die Reflexe theils verwaschen wegen Flächenkrümmung sich zeigen, theils doppelt in Folge von Knickung, den Kanten des regulären Ikositetraëders. Solcher Art sind wahrscheinlich die eingewachsenen, sowie die vom Vesuv bei verschiedenen Eruptionen ausgeworfenen Krystalle. Fig. 9 Taf. II stellt einen wenig über 1 Mm. grossen, gleichfalls ursprünglich aufgewachsenen Krystall<sup>1)</sup> dar, welcher zwei ausspringende, sich durchschneidende Zwillingskanten trägt. Die untere Hälfte des Krystalls ist verbrochen. Ueber die Orientirung des herrschenden Individ I belehren folgende Messungen:

$$\begin{aligned} i^1 : i^2 &= 133^\circ 40' \text{ (ber. } 133^\circ 58') \cdot i^1 : o^1 = 146^\circ 37' \text{ (} 146^\circ 37') \\ o^2 : o^4 &= 130 \quad 5\frac{1}{2} \text{ (ber. } 130 \quad 3) \cdot i^1 : o^1 = 146 \quad 38. \quad „ \end{aligned}$$

Die Stellung des Individ I ist demnach genau gleich derjenigen des Individ I in der Gruppe Fig. 8 Taf. II. Auch über die Stellung des Krystallstücks II kann kein Zweifel seyn, da gemessen wurde

$$i^1 : i^3 = 131^\circ 20\frac{1}{2}' \text{ (ber. } 131^\circ 23\frac{1}{2}').$$

Das Individ II der Fig. 9 Taf. II steht demnach genau wie das entsprechende der Gruppe 8, mit dem einzigen Unterschied, daß es in 9 mehr zurückgedrängt ist. Die Aehnlichkeit des Baues tritt auch darin hervor, daß wir die ausspringende Zwillingskante wiederum erheblich zu stumpf finden:

$$o^2 : i^1 = 176^\circ 37' \text{ (ber. } 175^\circ 8\frac{1}{2}').$$

Wie aber erklärt sich die zweite sehr stumpfe ausspringende Zwillingskante, in der Figur durch eine feinere gestrichelt-punktirte Gränze bezeichnet? Fassen wir zu-

1) Aus der neapolitanischen Sammlung.



nächst diejenigen Theile der Linie ins Auge, welche (in Einer Ebene liegend) scheiden  $\bar{i}^3$  und  $\bar{o}^2$  sowie  $\bar{i}^1 : \bar{o}^1$ , so haben wir hier genau den Fall der Fig. 4 Taf. II und des Ewald'schen Krystalls Fig. 7 Taf. II. Es wurde nämlich gemessen  $\bar{i}^1 : \bar{o}^1 = 179^\circ 1'$  ausspr. (ber.  $179^\circ 8\frac{1}{2}'$ ). Einen unmittelbaren Zusammenhang der beiden in Rede stehenden Theile der Zwillingsgränze kann man nicht wahrnehmen, weil die Unterseite des Krystalls fehlt. Zu dem Individuum II stehen also die beiden Individuen I und III in Zwillingsstellung. Machen wir uns nun die gegenseitige Stellung der letzteren beiden Individuen klar, so ergibt sich, daß sie eine nur wenig verschiedene ist. Es wird dies deutlich, wenn wir uns an den Zwilling Fig. 3 Taf. II noch ein drittes Individ. angefügt denken, dessen Hauptaxe in der Ebene der Hauptaxen der beiden erstern liegt. Diese drei Individuen haben nun eine Nebenaxe gemeinschaftlich, während die Hauptaxen Winkel von  $87^\circ 3' 26''$  einschließen, sodaß der Winkel, welchen die Hauptaxen der beiden äußern Individuen einschließen,  $5^\circ 53' 8''$  beträgt. Diese sich wiederholenden Zwillingsverwachsungen, bei welchen die Hauptaxen entweder in Einer Ebene bleiben — kreisförmige Verwachsungen —, oder ihre Lage im Raume wechseln, sind ja beim Zinnstein und Rutil allbekannt. Kehren wir wieder zurück zu den Individuen I und III der Gruppe Fig. 9 Taf. II, so haben dieselben genau die eben angedeutete Stellung zweier äußern Individuen. Eine Nebenaxe, die in der Ebene des Papiers liegende Linie  $xy$ , ist ihnen gemeinsam, die Hauptaxen bilden den angegebenen Winkel, und zwar liegt die Axe von I in der Zeichnungsebene, während diejenige von II im Sinne der Kante  $i^3 : i^4$  gesenkt ist. Am Krystall Fig. 9 Taf. II konnten folgende Kanten gemessen werden:

$$o^2 : i^8 = 146^\circ 23' \text{ (ber. } 146^\circ 37') \text{}$$

$$o^2 : i^2 = 146 \quad 16 \quad \text{,,}$$

$$i^7 : i^8 = 133 \quad 5 \text{ (ber. } 133^\circ 58') \text{}$$

$$\bar{i}^1 : \bar{i}^2 = 133^\circ 15' \text{ (ber. } 133^\circ 58')$$

$$\bar{i}^1 : \bar{i}^1 = 145 \quad 22$$

$$\bar{i}^2 : \bar{i}^2 = 145 \quad 5$$

$$\bar{i}^2 : \bar{i}^3 = 146 \quad 27\frac{1}{2}$$

$$o^1 : \bar{i}^1 = 147 \quad 10$$

$$\bar{i}^3 : \bar{i}^2 = 178 \quad 44 \text{ ausspr.}$$

$$\bar{i}^7 : \bar{i}^1 = 178 \quad 42. \quad ,$$

Der nach unten gewandte Theil des Krystalls mit den Flächen  $\bar{i}^1$ ,  $\bar{i}^3$ ,  $o^1$ ,  $o$  verräth in deutlichster Weise seine unregelmäßige Zusammensetzung, indem die Flächen aus einzelnen, durch unregelmäßige Furchen getrennten, nicht genau einspiegelnden Facetten bestehen. Auch die Streifung (vergl. die Figur) beweist die Polysynthese des Krystalls, indem sie an den stumpfen ausspringenden Kanten beginnend oder endend beweist, daß hier Gränzen verschiedener Individuen vorliegen. Wenngleich die Deutung der einzelnen Flächentheile, ob  $o$ , ob  $i$ , sowie die Unterscheidung der Individuen in dem komplexen Krystallbau bald unmöglich wird, um so mehr, da zugleich die Winkel ihren constanten Charakter verlieren und sich den Werthen des Ikositetraëders mehr nähern: so ist doch gewiß einleuchtend, daß solche polysynthetischen Gebilde, welche aus zahllosen, zu einem scheinbar einfachen Krystall verbundenen Stücke bestehen, nimmermehr einen Beweis gegen die quadratische Natur des Leucits begründen können.

Noch complicirter als Fig. 9 Taf. II ist ein anderer Krystall aus der neapolitanischen Sammlung, welchen Fig. 10 Taf. II darstellt. Es erscheinen hier sehr stumpfe ausspringende Kanten, welche die Flächen  $o$  in der Richtung einer symmetrischen Diagonale durchziehen, während der Krystall wesentlich aus den beiden Individuen I und II (mit einspringenden Kanten sich begegnend) besteht, ganz so wie Fig. 3 Taf. II. Die Zwillingsgränze (ge-

strichelt punktirt) ist rings um den Krystall in deutlichster Weise zu verfolgen, oben ein-, unten ausspringend, auf  $i^6$  und  $i^7$  unsichtbar, weil hier die Flächenhälften in Einem Niveau liegen. Die beiden in einer sehr stumpfen Kante parallel der symmetrischen Diagonale sich begegnenden Hälften der Fläche  $o^1$  bilden den Winkel  $179^\circ 34'$ . Die folgende Uebersicht verräth eine grofse Unregelmäfsigkeit der Kanten:

$$o^3 : o_1^1 = 130^\circ 30'$$

$$o^3 : o^1 = 130 \quad 10$$

$$o^4 : o^2 = 130 \quad 6.$$

Während diese Winkel in befriedigender Weise mit den Normalwerthen übereinstimmen, ist es bei den folgenden nicht ebenso der Fall:

$$o^3 : o^4 = 131^\circ 54' \qquad i^5 : i^6 = 146^\circ 19'$$

$$o^1 : o^2 = 132 \quad 30 \qquad i^7 : i^8 = 145 \quad 58$$

$$i^6 : i^8 = 132 \quad 30 \qquad o^2 : i^5 = 146 \quad 20$$

$$i^6 : i^9 = 132 \quad 49 \qquad i^7 : i^6 = 132 \quad 20$$

$$i^7 : i^{10} = 130 \quad 56 \qquad o^3 : i^4 = 177 \quad 20 \text{ circa}$$

$$i^2 : i^4 = 132 \quad 40 \qquad o^4 : i^4 = 177 \quad 13.$$

Wir sehen den Unterschied der beim Normalkrystall differenten Winkel verwischt. Im Allgemeinen ist die Aehnlichkeit der Krystalle 9 und 10 unverkennbar, nur ist letzterer in noch höherem Grade polysynthetisch, wie auch die Streifung beweist, welche an der Individuengränze plötzlich abbricht. Bemerkenswerth ist es, daß einzelne Streifen (z. B. im linken oberen Oktanten) die Zwillingsgränze durchbrechend, aus einem Individ in das andere übergehen. Von welcher Art diese Linien sind, ob vielleicht nur der Oberfläche angehörend, habe ich nicht ermitteln können; wie überhaupt der Krystall Fig. 10 Taf. II mit seiner vielfachen Streifung, der Knickung seiner Flächen, den gestörten Winkeln nicht vollkommen zu enträthseln war.

Untersucht man nun in ähnlicher Weise, wie es oben in Bezug auf die aufgewachsenen Leucite geschehen, die

ringsum frei ausgebildeten Krystalle, um an ihnen den quadratischen Charakter des Systems nachzuweisen, so stößt man auf die größten, ja auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Mit dem Reflexionsgoniometer meßbar sind von den frei ausgebildeten Krystallen nur die bei einigen Eruptionen z. B. 1845 lose ausgeschleuderten. Doch auch diese letztern, wenngleich von glänzenden Flächen umschlossen, geben keine scharfen, dazu meist doppelte Bilder. Für ihren polysynthetischen Bau sprechen die stumpfen aus- oder einspringenden Zwillingskanten, welche man auf vielen Flächen beobachtet. Die Messungen der längern Kanten dieser scheinbaren Ikositetraeder schwanken zwischen  $130''$  und  $134''$ , entsprechend den dreierlei Kanten  $130^{\circ} 3'$ ,  $131^{\circ} 23'$ ,  $133^{\circ} 58'$ . Versucht man nun aber die Flächen  $o$  und  $i$  zu unterscheiden und den Krystall in seine Individuen zu zerlegen, so gelingt dies nicht. Man findet z. B. keine Ecke zu welcher nur Kanten gleicher Art  $130^{\circ} 3'$  zusammenstoßen und ebenso keine symmetrische Ecke, zu welcher abwechselnd zwei Kanten von  $131^{\circ} 23'$  und  $133^{\circ} 58'$  sich begegnen. Es ist dies eine Folge der vielfachen Zwillingsbildung. Diese losen Krystalle der Leucitregen scheinen aus sehr vielen stückweise vertheilten Individuen zu bestehen, deren Auflösung ein „Problem der drei Körper“ seyn würde.

Auch nachdem wir für scheinbar einfache Leucitformen eine polysynthetische Zusammensetzung nachgewiesen, ist die Frage, ob es neben den quadratischen Leuciten nicht auch reguläre Krystalle gäbe? eine naheliegende und durchaus berechtigte. Es lösen sich in der That aus den alten Sommalaven die Leucitkrystalle mit einer scheinbar so vollkommenen Ikositetraeder-Gestalt heraus, daß man bei ihrem Anblick nur schwer den Glauben an ihre reguläre Natur wird aufgeben können. Einen solchen 20 Mm. großen Krystall sandte mir mein Freund Hessenberg mit den Worten: „Er ist zwar nicht glänzend, aber so schön gebildet, daß man sich mit dem Anlegegoniometer vollkommen überzeugen kann, daß er isometrisch kry-

stallisirt ist, und nirgends Kanten von  $133^{\circ} 58'$  zugleich mit andern von  $130^{\circ} 3'$ , also um beinahe  $4^{\circ}$  differirend, besitzt. Auch von Zwillungstheilung ist Nichts zu entdecken.“ An dem fraglichen Krystall, von vollkommen symmetrischer Ausbildung scheinen in der That die längern Kanten, so weit das Anlegegoniometer zu ermitteln gestattet, gleich zu seyn. Eine Kante von  $133^{\circ} 58'$  suchte auch ich vergeblich. Alle jene Kanten scheinen sehr nahe  $= 131^{\circ} 49'$ , dem Werthe der längern Kanten des Ikositetraëders 202, zu seyn. In einer spätern Zuschrift scheint Hessenberg, nachdem er Kenntniß genommen von der chemischen Identität der auf- und eingewachsenen Krystalle, die früher geäußerte Ansicht von zwei Leucit-spezien, welche sich etwa unterschieden wie ortho- und klinoklastische Feldspathe, aufzugeben, von Neuem indeß darauf hinweisend, daß jene scheinbar vollkommen isometrischen Gestalten eine kaum begreifliche Thatsache seyen.

Eine höchst bemerkenswerthe Ansicht über die Natur des Leucits hat vor Kurzem in Zusammenhang mit meiner ersten Mittheilung Scacchi geäußert (*Contribuzioni mineralogiche, Atti R. Accad. scienze Napoli* 1872). Nach ihm ist der Leucit ein polysymmetrisches Mineral. Es wird nöthig seyn, an die von Scacchi entdeckte und in die Wissenschaft eingeführte Thatsache der Polysymmetrie<sup>1)</sup> zu erinnern. Es ist dies eine besondere Art der Polymorphie: wenn nämlich zwei Formen einer chemisch identen Substanz zwar verschiedenen Krystallsystemen angehören und verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen, trotzdem aber eine vollkommene Analogie und fast genau übereinstimmende Neigung aller Flächen besitzen

1) Scacchi, *Polisimmetria dei cristalli*, *Atti R. Accad. Scienze Napoli* 1863, 1865 (im Auszug übertragen von Rammelsberg, *Zeitschr. d. deutschen geol. Ges.* Bd. XVII, S. 35. 1865). *Delle combinazioni della Litina con l'acido solforico*, *Atti etc.* 1868. Zutreffend bemerkt der ausgezeichnete Verfasser von den in letzterer Arbeit mitgetheilten „*Fatti ammirevoli*“ in einer gütigen Zuschrift „*sono ignorati generalmente*“.



(z. B. beim weinsteinsäuren Strontian,  $\text{SrO} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ ). Als ein besonderes Kennzeichen polysymmetrischer Krystalle bezeichnet Scacchi die Thatsache, daß die beiden Krystallmodificationen, wenn sie sich zusammen verbinden, in genau paralleler Stellung verwachsen, sey es, daß die eine Form die Flächen der andern bedeckt, oder im Innern der einen Form und aus ihrer Substanz Krystalle der andern Form sich bilden. Scacchi leitet seine Bemerkungen in Bezug auf die Polysymmetrie des Leucits mit folgenden Worten ein: „Mit einem gewissen Widerstreben theile ich die Erwägungen mit, welche mich zu der Ansicht zweier durch Polysymmetrie verschiedener Leucitspezies geführt haben, da jene Erwägungen sich nicht auf beweisende Thatsachen stützen.“

Unter Voraussetzung zweier Leucitspezies würde nach der Meinung Scacchi's die von ihm entdeckte, in jeder Hinsicht überaus wichtige Thatsache, daß durch vulkanische Dämpfe die eingewachsenen Leucite der Fragmente alter Sommalaven zerstört und in kleinen Hohlräumen derselben Stücke durch Sublimation zierliche Leucite neu gebildet werden, sich zwar nicht erklären, aber doch weniger unbegreiflich seyn. Unter den Bedingungen der erneuten vulkanischen Einwirkung würden sich die ursprünglichen regulären Krystalle in quadratische umwandeln, wie etwa unter gewissen Bedingungen aus den triklinen Krystallen des zweifach weinsteinsäuren Strontians die polysymmetrisch verschiedenen monoklinen Krystalle entstehen. Scacchi versucht nun den Nachweis zu führen, daß die eingewachsenen Leucite wirklich reguläre Formen besitzen „*la qual cosa*“ fügt er hinzu, „*non è facile a dimostrare.*“ Er wählte zur Messung einen 1845 vom Vesuv ausgeschleuderten Krystall, von modellähnlicher Ausbildung mit ziemlich glänzenden Flächen, „ohne Andeutung jener Zwillingsbildung der in Kalkblöcken aufgewachsenen Leucite“. Daß indess der fragliche Krystall nicht einfach, sondern von polysynthetischer Bildung war, scheint nach allem

Obigen aus folgenden Worten Scacchi's mit Bestimmtheit hervorzugehen: „Ein Hinderniß für genaue Messungen beruht in der Unebenheit seiner Flächen. Gewöhnlich bieten dieselben eine sehr stumpfe, zuweilen ein-, häufiger noch ausspringende Kante dar, welche in der Richtung der symmetrischen Diagonale verläuft und doppelte, zuweilen mehr als  $1^\circ$  differirende Bilder verursacht“. Es stimmt dies also vollkommen überein mit dem, was ich oben als Ergebniß der Messungen eines solchen Krystalls aussprach. Obgleich der unregelmäßig synthetische Bau des Scacchi'schen Krystalls sich aus seinen Worten ergibt, so gestatte ich mir dennoch die Resultate seiner Messungen (Mittel aus zuweilen über  $1^\circ$  differirenden Werthen) mitzutheilen. Es wurden durch Scacchi sämtliche 24 kürzere, pseudooktaëdrische Kanten des Krystalls gemessen. Nennen wir die an den Enden der Axen liegenden Ecken  $aa'$ ,  $bb'$ ,  $cc'$ , so betragen die 4 zu jeder dieser Ecken zusammenstoßenden Kanten:

$a = 134^\circ 11'$	$131^\circ 57'$	$133^\circ 11'$	$134^\circ 8'$
$a' = 133 \quad 3$	$133 \quad 32$	$133 \quad 16$	$133 \quad 31$
$b = 132 \quad 10$	$132 \quad 49$	$133 \quad 3$	$133 \quad 2$
$b' = 132 \quad 5$	$131 \quad 44$	$133 \quad 43$	$133 \quad 29$
$c = 134 \quad 9$	$134 \quad 15$	$131 \quad 46$	$130 \quad 57$
$c' = 132 \quad 11$	$131 \quad 44$	$131 \quad 20$	$131 \quad 21.$

Diese Uebersicht lehrt wohl zur Genüge die vielfache Unregelmäßigkeit im Bau dieser Krystalle, deren Zerlegung in einzelne Individuen sich als unmöglich erweist. Bemerkenswerth ist wohl, daß unter all jenen Winkelwerthen nicht ein einziger der Endkante des Leucitoktaëders  $130^\circ 3'$  nahe kommt. Wir finden hier dieselbe Thatsache bestätigt, welche bereits früher angedeutet wurde. Der Leucit strebt, sey es durch die Weise des Aufgewachsenseins, sey es durch Zwillingsbildung seinen oktaëdrischen Scheitel zu verbergen. Jener ringsum freie, von Scacchi gemessene Krystall wendet nach aussen nur dioktaëdrische Kanten.

Der Annahme einer zweiten, im regulären System krystallisirenden Leucitspezies würden sich sofort wieder die

größten Schwierigkeiten entgegenstellen. Man erinnere sich der oben erwähnten Erscheinungen eingewachsener Leucite im polarisirten Licht, welche von Zirkel trefflich beschrieben wurden. Die eingewachsenen gestreiften Krystalle sind unzweifelhaft quadratisch; da jene Streifen genau den früher geschilderten Zwillingslamellen entsprechen. Wir würden also zu der Annahme genöthigt seyn, daß unter den eingewachsenen Krystallen theils die quadratische, theils jene vermeintliche reguläre Spezies vertreten sey, eine Annahme, welche in höchstem Grade unwahrscheinlich ist.

Was nun die oben angedeutete Thatsache der Neubildung von Leuciten aus vulkanischen Dämpfen unter gleichzeitiger Zerstörung der ursprünglichen Leucite betrifft, so ist sie gewiß in hohem Grade unerwartet, mag auch immerhin manchem Fachgenossen zunächst unglaublich erscheinen, — sie ist indess doch vollkommen analog dem was früher über die Neubildung des Augits in Auswürflingen der letzten Eruption mitgetheilt wurde (s. diese Ann. Bd. 144 S. 562).

In den Auswürflingen der genannten Eruption ist die Neubildung des Leucits nicht selten; unter 33 von Scacchi beschriebenen „*Progetti*“ weisen 10 diese Neubildung auf. Die betreffenden Gesteine sind theils derbe Lavamassen — *proj. monolitici* —, theils conglomeratähnliche Massen — *proj. conglomerati* —, deren gerundete Lavastücke durch krystallinische Neubildungen cementirt werden. Da Hr. Scacchi die Güte hatte, mir eine Sammlung dieser neuesten Auswürflinge zu senden, so hatte ich Gelegenheit, seine Angaben vollkommen zu bestätigen. Besonders zierlich sind die Leucite in gewissen Conglomeraten, indem sie theils auf der Oberfläche der Lavabruchstücke aufgewachsen, theils mit kleinen braunen, gleichfalls neugebildeten Augiten zu einem Aggregat verbunden sind, das Cement und die Zwischenmasse des Conglomerats bildend. Die Leucite sind  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{2}{3}$  Mm. groß und zeigen trotz ihrer Kleinheit die einspringenden Zwillingskanten auf vielen

Flächen sehr deutlich. Die Winkel stimmen, soweit Messungen bei der äußersten Kleinheit der Krystalle möglich waren, mit den Werthen der in Kalkblöcken aufgewachsenen Leucite überein.

Ein Mineral durch Sublimation gebildet zu sehen, welches vor dem Löthrohr unschmelzbar, ist gewiß in höchstem Grade überraschend. Indefs bedarf es wohl kaum der Erinnerung, daß die Leucitmischung nicht als solche gasförmig gedacht wird, sowenig wie Hornblende, Augit, Glimmer, Granat, Sodalith, Nephelin, Sanidin, sondern daß alle diese Mineralien sich erst aus gasförmigen Verbindungen gebildet haben. Schon Scacchi führt an, daß die neugebildeten Leucite v. d. L. unschmelzbar sind — eine Angabe, welche ich bestätigte — so daß eine Verwechselung mit Analcim nicht möglich ist.

Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung dieser neugebildeten Leucite schien mir sehr wünschenswerth zum Zwecke ihres Vergleichs mit den eingewachsenen und den in Kalkblöcken aufgewachsenen, chemisch identischen Krystallen. Leider erwies es sich unausführbar, von den nur mittelst der Lupe erkennbaren, mit Hornblende und Eisenglanz verwachsenen Leucitkryställchen die zu einer genauen Analyse erforderliche Menge auszusuchen. Schon das Aussuchen von 0,207 Gr., immer noch durch die genannten Mineralien verunreinigter Substanz erheischte mehrere Tage. Da die beigemengte Hornblende in Chlorwasserstoffsäure unlöslich, das aus dem gelösten Eisenglanz derivirende Eisenoxyd in Abzug gebracht werden konnte, so schien auch jene geringe Menge genügend, um namentlich in Bezug auf den Kaligehalt die chemische Identität der neugebildeten mit den ältern Leuciten nachzuweisen. Von jenen 207 Mgr. blieben nach Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurück und erwiesen sich als Hornblende: 65 Mgr., ferner wurden gefunden 4 Mgr. Eisenoxyd, herrührend von Eisenglanz. Die übrigbleibenden 138 Mgr. bestanden aus 78 Mgr. Kieselsäure; 35 Mgr. Thonerde; 22,4 Kali; 3,8 Natron. Berechnet



man diese Bestandtheile allein auf die Mischung des gelösten Silicats, so erhält man:

Kieselsäure 56,5 pCt., Thonerde 25,3, Kali 16,2, Natron 2,8, Zahlen, welche in Anbetracht des geringen zur Analyse verwendeten unreinen Materials, in durchaus befriedigender Weise mit der Leucitmischung übereinstimmen. Es scheint der Leucit demnach stets von gleicher Mischung zu seyn, ob er in eingewachsenen Krystallen in der Lava oder aufgewachsen in Drusen der Kalk- oder Sanidin-Auswürflinge, oder endlich als Sublimationsprodukt der neueren vulkanischen Thätigkeit auftritt. Wie die Zusammensetzung, so scheint auch das Krystallsystem unseres Minerals stets dasselbe zu seyn — eine bisher einzig dastehende Modification des quadratischen Systems.

66. Ueber die chemische Zusammensetzung der durch Sublimation in Vesuvischen Auswürflingen gebildeten Krystalle von Augit und Hornblende.

Nachdem ich in früheren Mittheilungen (s. diese Ann. Bd. 125 S. 420 und Bd. 144 S. 562) gezeigt zu haben glaube, daß die genannten Mineralien in gewissen Fällen durch vulcanische Dämpfe gebildet wurden, schien es mir von Interesse, die Zusammensetzung solcher Vorkommnisse zu erforschen, um wenigstens die nothwendige Vorbedingung für eine Erklärung dieser räthselhaften Bildungsweise zu gewinnen.

Es ist im Allgemeinen nicht schwer, die durch Sublimation bei einer wiederholten vulcanischen Thätigkeit in Blöcken der Sommalaven nachträglich erzeugten Mineralien zu erkennen. Während nämlich die „alte Lava“, welche den Auswürfling bildet, verändert und zersetzt, mürbe oder gefrittet, an der Oberfläche sogar geschmolzen ist, sind alle Hohlräume — oder wenn der Auswürfling von conglomeratischer Beschaffenheit ist — die zwischen den einzelnen gerundeten Stücken vorhandenen Zwischenräume mit den feinsten, frischesten, glänzendsten Kryställchen bekleidet und erfüllt. Wo die Grundmasse nur den geringsten Raum gewährt, zeigen sich die Neubildungen.



Betrachtet man mit der Lupe das glänzende Krystallgewinnmel eines solchen „*Projetto*,“ und vergleicht es mit dem todtten, erstarrten Magma der „*Lava antica*,“ des Substrats der Neubildungen, so kann man die Ueberzeugung nicht zurückweisen, daß diese Blöcke gleichsam von einer mineralerzeugenden Aura vollkommen durchdrungen wurden. — Die durch Sublimation gebildeten Krystalle sind zuweilen innen hohl, oder bestehen aus zahlreichen parallel gestellten kleinsten Krystalltheilen. Eine besondere Schwierigkeit für die chemische Analyse dieser Vorkommnisse liegt auch hier in der geringen Menge des zu beschaffenden Materials. Von den kleinen, meist nur haarfeinen Krystallnadeln der Hornblende z. B., welche die Hohlräume eines 15 Ctm. großen Auswürflings bekleiden, gehen wohl tausend oder selbst mehr auf 1 Gr. Zudem sind Augit und Hornblende zuweilen mit weißen Silicatkrystallen, Anorthit, Nephelin, Sodalith, durchwachsen, welche ein sorgsames Aussuchen erheischen. Bei den folgenden Analysen (mit Mengen von circa  $\frac{1}{2}$  Gr. ausgeführt) war demnach zunächst das Ziel meiner Untersuchung der Nachweis, ob diese sublimirten Varietäten von Augit und Hornblende eine im Allgemeinen ähnliche Mischung besitzen wie diejenigen anderer älterer Lagerstätten. Gegenstand meiner Analysen waren: zunächst Augit und Hornblende, welche auf ein- und demselben Auswürfling (*a*), offenbar gleichzeitig und in gleichartiger Weise durch Sublimation gebildet wurden, sodann eine Hornblende, welche in feinen, schwarzen Krystallnadeln die Hohlräume eines Leucitophyrblocks (*b*) bekleidet.

*a*) Der ersterwähnte Gesteinsblock, ein Auswürfling von 1822, welcher beide so nahe verwandte Mineralspezies als gleichartige Sublimationsprodukte erkennen läßt, ist fürwahr eine Bestätigung der Worte von Humboldt's: Bei den Ausbrüchen des Vesuvs in den Jahren 1822 und 1850 haben sich Augite und Hornblend-Krystalle durch Dampfexhalationen auf Spalten gleichzeitig gebildet“ (s. Kosmos IV, S. 478). Obgleich seit der Veröffentlichung dieser Worte eines der

berühmtesten Naturforschers in einem der verbreitetsten Werke so außerordentlich viel über Bildung der Silicate geschrieben wurde, so scheint unter jenen Autoren Niemand sich der Aeußerung Humboldt's erinnert oder dieselbe auch nur gekannt zu haben.

Der in Rede stehende Auswürfling ist conglomeratischer Art, gerundete Fragmente der ursprünglichen Leucitophyrlava sind durch Neubildungen verbunden. Unter leichtem Drucke zerbröckelte die Bombe in jene Stücke alter porphyrartiger Lava, welche an ihrer Oberfläche mit Krystallinischen Neubildungen — einem Aggregat der zierlichsten Krystalle — bedeckt sind. Diese Neubildungen verbinden auch, gleich einem Cement, die Bruchstücke der primitiven Lava. Die Beschaffenheit dieser letztern erkennt man erst, wenn man die Stücke durchbricht; es zeigt sich dann eine fast dichte, durch zahlreiche, 1 Mm. große, ausgeschiedene Leucite und größere, doch spärliche, grüne Augite porphyrartige Lava. In dem lockern, zuweilen zelligen, höchst krystallinischen Aggregat der Neubildungen erkennt man: Augit, Hornblende und Magneteisen untermischt und eingelagert in ein weißes krystallisches Mineralgemenge. Der neugebildete Augit ist, wie der eingewachsene, von grüner Farbe, in 1 bis 2 Mm. großen Krystallen, umgränzt vom verticalen achtseitigen Prisma und dem gewöhnlichen Hemioktaeder, dessen Kante — von  $120^{\circ} 48'$  — zuweilen abgestumpft ist. Als eine Eigenthümlichkeit dieses Augits, welcher auch in einzelnen Zwillingen beobachtet wurde, ist hervorzuheben, daß die Krystalle aus zahllosen kleinsten Theilchen aufgebaut sind. Die Flächen erhalten dadurch einen seidenähnlichen Glanz und sind nicht genau meßbar. Die Hornblende ist von brauner Farbe, mit glänzenden Flächen, welche genaue Messungen gestatten. Die Krystalle, deren Länge 2 bis 3 Mm., bei einer Dicke von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Mm., zeigen eine Combination folgender Flächen: verticales rhombisches Prisma  $mm'$  nebst Ortho- und Klinopinakoid, in der Endigung die Basis  $p$  (vgl. Naumann, El. d. Min. 8 Aufl.) nebst dem negativen Hemioktaeder

$z z'$  und den beiden positiven Hemioktaëdern  $r r'$  und  $c c'$  ( $c$  bei Miller =  $i$ ). Es wurden an diesen Krystallen folgende Kanten gemessen; zur Vergleichung mögen die von Phillips-Miller angegebenen Winkel dienen:

	Phillips-Miller
$m : m' = 124^{\circ} 26'$	$124^{\circ} 30'$
24	
$r : m = 110 \quad 52$	111 13
$r : p = 145 \quad 35$	145 35
$r : r' = 148 \quad 28$	148 28.

Die Association von Augit und Hornblende und ihre augenscheinlich gleichartige Bildungsweise läßt — bei den bekannten nahen Beziehungen beider Mineralien — als besonders interessant die Frage erscheinen, ob beide hier wohl in regelmässiger Verwachsung sich befinden. Die genauere Untersuchung lehrt, daß Augit und Hornblende sich hier im Allgemeinen unabhängig von einander gebildet haben; daß aber, wo beide in Berührung mit einander sind, ihre Krystalle gewöhnlich, wenn auch nicht ausnahmslos, eine parallele Stellung besitzen, sodaß die Verticalaxen identisch sind und die Basis  $p$  der Hornblende nach derselben Seite geneigt ist, wie die Kante des gewöhnlichen Hemioktaëders des Augits. Es folgt hieraus, daß in diesen Verwachsungen die Klinoaxen beider Mineralien nach derselben Seite gesenkt sind, sowie daß bei der krystallographischen Aufstellung derselben eine gleiche Rücksicht beobachtet werden muß.

Die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materials (vom Augit 0,637 Gr., von der Hornblende nur 0,409 Gr.) gestattete nur je Eine Analyse auszuführen. Da mit kohlsaurem Natrium aufgeschlossen wurde, so mußte leider auf eine Bestimmung der Alkalien und ebenso mußte auf eine Ermittlung der Oxydationsstufe des Eisens verzichtet werden.

Grüner, durch Sublimation gebildeter Augit vom Vesuv (Eruption von 1822).

Spec. Gew. 3,252. Glühverlust 0,26.

Kieselsäure	48,4	Ox.	25,83
Thonerde	5,6		2,60
Eisenoxydul	9,5		2,10
Kalk	22,9		6,55
Magnesia	13,7		5,49
	<u>100,1.</u>		

Dieser Augit hat demnach die normale Mischung eines Kalk-Magnesia-Eisen-Augits und stimmt sehr nahe überein mit den in den Vesuvlaven eingewachsenen Krystallen. Rammelsberg fand nämlich für die Augitkrystalle aus dem Lavastrome von 1858 folgende Zusammensetzung: Kieselsäure 49,61; Thonerde 4,42; Eisenoxydul 9,08; Kalk 22,83; Magnesia 14,22.  $\text{Sa} = 100,16$  („die kleine Menge von Eisenoxyd wurde nicht bestimmt“) (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. Bd. XI, S. 497, 1859). Damit unser Augit mit der von Rammelsberg für die Thonerde und Eisenoxydhaltigen Augite und Hornblenden aufgestellten Formel  $(n \text{ R Si O}_3 + \text{R}_2 \text{ O}_3)$  übereinstimme, müssen wir annehmen, daß nur die kleinere Hälfte des Eisens als Oxydul, die gröfsere als Oxyd vorhanden ist: Kieselsäure 48,4; Thonerde 5,6; Eisenoxyd 5,71; Eisenoxydul 3,94; Kalk 22,9; Magnesia 13,7.  $\text{Sa} = 100,25$ . Diese Mischung würde nun genau der Formel  $(9 \text{ R Si O}_3 + \text{R}_2 \text{ O}_3)$  entsprechen.

Braune, durch Sublimation gebildete Hornblende vom Vesuv (Eruption von 1822).

Spec. Gew. 3,112. Glühverlust 0,24.

Kieselsäure	41,7	Ox.	22,24	
Thonerde	8,3	3,88	}	8,29
Eisenoxyd	14,7	4,41		
Kalk	14,5	4,14	}	11,07
Magnesia	16,5	5,80		
Natron (Verlust)	4,4	1,13		
	<u>100,0.</u>			

Wie bereits bemerkt, konnte eine Bestimmung der Alkalien hier nicht stattfinden. Daß der Verlust den Al-

kalien zugelegt wurde, findet seine Begründung in dem, besonders durch Rammelsberg für die thonerdehaltigen Hornblenden allgemein nachgewiesenen Gehalte an Alkalien. Neben dem Natron fand Rammelsberg freilich zuweilen eine überwiegende Menge von Kali, während wir oben nur Natron angenommen haben. Rammelsberg bestimmte in den Hornblenden von Bogoslawsk 2,08 pCt. Natron; 0,24 Kali, von Cernosin 1,64 Natron; 1,54 Kali, von Härtlingen 1,71 Natron; 1,92 Kali, vom Vesuv 0,55 Natron; 3,37 Kali.

Wenn die Mischung der durch Sublimation gebildeten Hornblende der Formel entsprechen soll, so müssen wir sämtliches Eisen als Oxyd in gleicher Weise wie die Thonerde ausserhalb des Silikats stellen. — Die beiden durch Sublimation gebildeten Mineralien, deren Analyse oben mitgetheilt wurde, unterscheiden sich demnach nicht von andern, bisher untersuchten Vorkommnissen. Noch möchte darauf hinzuweisen seyn, daß Augit und Hornblende -- so verwandt dieselben in Mischung und Form auch seyn mögen — selbst dann verschieden zusammengesetzt sind, wenn sie sich gleichzeitig und augenscheinlich unter gleichen Bedingungen gebildet haben. Als dimorphe Körper im engern Sinne können dieselben demnach wohl nicht aufgefaßt werden.

Die oben erwähnten, weissen krystallinischen Theile, welche gleichfalls als Produkte der Sublimation sich darstellen, sind wegen ihrer ausserordentlich geringen Grösse schwierig zu bestimmen. Doch gelang es, annähernd sechsseitige Tafeln als Anorthit oder als einen andern Plagioklas zu erkennen. Die Umgränzung der Tafeln, welche stets Zwillinge zu seyn scheinen, geschieht durch die Flächen  $P\bar{P}$ ,  $x\bar{x}$ ,  $k\bar{k}$ , zu welchen  $T$ ,  $l$  hinzutreten. Andere sehr kleine Krystalle des weissen Mineralaggregats scheinen dem Nephelin anzugehören, welcher in andern Auswürflingen von gleicher Art und Bildung in deutlichen, flächenreichen Krystallen erscheint. Auch Sodalith fehlt nicht, dies häufigste Drusenmineral der vesuvischen Lava.



b) Die Grundmasse des 15 Cm. großen Leucitophyr-blocks <sup>1)</sup>, aus dessen Drusen die nadelförmigen Krystalle der schwarzen sublimirten Hornblende entnommen wurden, ist, wie ein mikroskopischer Schliff lehrte, fast gänzlich aus einem Aggregat von Leuciten gebildet. Feine Kränze von Augitkryställchen deuten in dem körnigen Gemenge die Umgränzung der Leucitkrystalle an. In dieser Grundmasse liegen grössere Krystalle von Leucit und grünem Augit. Die Hohlräume sind zahlreich, zum Theil mehrere Cm. groß und zuweilen von auffallend röhrenförmiger Gestalt, welche für manche Laacher Auswürflinge so charakteristisch sind und unwillkürlich an Dämpfe erinnern, welche durch eine zähe Masse aufstiegen. Eine spätere Umbildung des in Rede stehenden Blocks durch vulkanische Dämpfe ist ebenso unzweifelhaft und augenscheinlich, wie in Bezug auf den früher beschriebenen. Auswürfling der Eruption vom April 1872 (diese Ann Bd. 144 S. 562). Die Neubildung von Mineralien hat sogar innerhalb der Leucite stattgefunden; da dieselben sich unter der Lupe zum Theil als ein Aggregat von Sodalith, Hornblende, Magneteisen darstellen. Die Drusen und Poren unseres Stücks sind nun mit den glänzendsten schwarzen Hornblendenadeln bekleidet, von denen die größten 6 bis 8 Mm. erreichen. Zuweilen erstrecken sich die schwarzen etwas gebogenen Prismen von einer Seite der Drusenwandung zur andern hinüber. Am Scheitel tragen dieselben zuweilen eine Oeffnung, welche sich als hohle Röhre in den Krystall hineinzieht. Die Krystalle bieten das bekannte verticale Prisma dar, dessen stumpfe Kante an drei Exemplaren, wie folgt, gemessen wurde:  $124^{\circ} 15\frac{1}{2}'$ ;  $124^{\circ} 16'$ ;  $124^{\circ} 14'$ .

Dieser Winkel ist demnach um etwa 10' weniger stumpf als derjenige der oben erwähnten grünen Hornblende. In der Endigung der Krystalle erscheint das Hemioktaëder  $r r'$ , dessen Flächen indess wegen allzugeringer Ausdehnung nicht genau gemessen werden konnten. Neben der Hornblende

1) Wahrscheinlich einer vorhistorischen Eruption angehörig.

beherbergen die Drusen einzelne durch fast metallischen Glanz und bunte Anlauffarben ausgezeichnete schwarze Augitkrystalle, sowie Oktaëder von Magneteisen und weisse zusammengehäufte Kryställchen, welche wahrscheinlich Sodalith sind. — Zur Analyse konnten trotz mehrtägigen Aussuchens nur 0,5 Gr. genommen werden, weshalb auch hier von einer Bestimmung der Alkalien und der Oxydationsstufen des Eisens abgesehen wurde.

Schwarze, durch Sublimation gebildete Hornblende vom Vesuv.

Spec. Gew. 3,235 (bei  $20\frac{1}{2}^{\circ}$  C.). Glühverlust 0,30.

Kieselsäure	41,7	Ox.	22,24	
Thonerde	9,5		4,43	} 9,74
Eisenoxyd	17,7		5,31	
Kalk	13,4		3,83	} 10,30
Magnesia	13,4		5,36	
Natron (Verlust)	4,3		1,11	
	<u>100,0.</u>			

Es bedarf kaum der Bemerkung, daß die vorstehende Analyse zu einer genauen Kenntniß dieser Hornblende nicht genügt, vielmehr nur die allgemeine Stellung bezeichnen soll, welche dieser durch Sublimation gebildeten Hornblende in der großen Familie ähnlich zusammengesetzter Mineralien zukommt. Da zwei Bestimmungen fehlen, in Bezug auf das Eisen und die Alkalien, so ist auch eine Berechnung nicht möglich. Doch erkennen wir, daß — vorausgesetzt, daß diese Hornblende der allgemeinen Formel entsprechen soll — der grössere Theil des Eisens als Oxyd zur Thonerde gestellt werden muß und nur der kleinere Theil in die Silicatmischung eintreten kann.

Die durch Sublimation gebildeten Silicate scheinen demnach in chemischer Hinsicht sich von andern Vorkommnissen durchaus nicht zu unterscheiden. Wir finden keinen Bestandtheil in der Mischung, welcher uns einen Fingerzeig geben könnte in Bezug auf die Verbindungen, in welchen die Elemente der Silicate Dampfgestalt annahmen. Indefs, wer würde im vulkanischen Eisenglanz die An-

wesenheit von Chlor voraussetzen, als einen Beweis der Bildung desselben aus flüchtigem Eisenchlorid?

Die oben erwähnte schwarze Hornblende zeigt in Bezug auf ihr Vorkommen in dem Auswürflinge große Aehnlichkeit mit den haarförmigen röthlichgelben Hornblende-Krystallen, welche Scacchi in seinem Aufsätze „über die durch Sublimation entstandenen Silicate“ (*Rendic. R. Acc. Nap.* 1852, s. Roth, Vesuv S. 382) beschrieb. Derselbe fand diesen Block, von welchem er mir einen Theil verehrte, nach dem Ausbruche von 1850 in einem der neugebildeten Krater. „Der Block war außen zer-  
setzt und mit den gewöhnlichen Fumarolensalzen bedeckt, außerordentlich zerbrechlich, an manchen Stellen beginnende Verglasung zeigend.“ Das mir vorliegende Stück zeigt einen Theil der dichten verschlackten Peripherie. Das Innere ist aufgelockert durch unzählige, kleinere und größere unregelmäßige Hohlräume und Spalten, welche mit feinsten gelblichbraunen, zuweilen fast goldglänzenden Hornblendenadeln bekleidet sind. Die Grundmasse des Gesteins ist fast dicht und besteht vorherrschend aus Leucit, untergeordnet aus Augit. Von diesem merkwürdigen Lavablocke besitzt auch das mineralogische Museum zu Berlin ein Stück, welches von G. Rose dem verewigten G. Bischof bei dessen Besuche in Berlin gezeigt wurde. Es wird nicht ohne Interesse seyn, Bischof's Worte über diese Hornblende wiederzugeben. „Ich sah im Berl. Min. Cabinet Lava vom Vesuv mit Hornblendekrystallen, welche sich wie Fäden von einem Ende des Blasenraums zum andern ziehen. Meine Gründe gegen die plutonische Bildung dieser Krystalle haben sich dadurch nur befestigt. Wie ist es denkbar, daß sich nach der Bildung des Drusenraums ein solcher Hornblendefaden quer durch denselben als geschmolzene Masse hätte ziehen können?“ (*Chem. und phys. Geol.* 1. Aufl. Bd. II, S. 863). Gewiß dies ist undenkbar. Gleich undenkbar ist freilich hier jede andere Bildung als diejenige durch Sublimation.

### Späterer Zusatz.

Nachdem obige Untersuchung vollendet, erhielt ich durch Hrn. Scacchi's Güte seine bereits früher erwähnte Arbeit „Mineralogische Beiträge zur Geschichte des Vesuv-Ausbruchs vom April 1872“ nebst zahlreichen Belegstücken zu dieser wichtigen Arbeit, welche viele ähnliche Beobachtungen über Neubildungen von Augit und Hornblende auf Grund der bei der letzten Eruption ausgeschleuderten, auf den Lavafluthen fortgetragenen Blöcke enthält, wie sie im Vorhergehenden an Auswürflingen früherer Eruptionen gemacht wurden. Obgleich ich mir bei der Wichtigkeit und Mannichfaltigkeit der in den Bomben vom April 72 vorliegenden Neubildungen gestatten werde, an anderm Orte <sup>1)</sup> nochmals auf dieselben zurückzukommen, möchte ich doch schon hier erwähnen, daß unter den durch Sublimation entstandenen Silicaten dieser Blöcke Augit und Hornblende die gewöhnlichsten sind, häufig beide zusammen in denselben Stücken. Beide zeigen meist eine röthlichgelbe Farbe, während die ursprünglichen Augite schwärzlichgrün sind. Wenn ein Augit der Grundmasse in einen Hohlraum hineinragt, sodaß ein Theil seiner Flächen frei liegt, so gruppiren sich die neugebildeten, röthlichgelben Augitkryställchen in paralleler Stellung auf dem ursprünglichen Krystall, und bilden eine röthlichgelbe Hülle um den schwärzlichen Kern. Von besonderem Interesse für das Studium der Gruppierung von Augit und Hornblende sind die conglomeratischen Auswürflinge, indem dieselben zuweilen wesentlich ein Aggregat von Augitkrystallen sind, welche mit Neubildungen kleinster röthlichgelber Augit- und Hornblendekryställchen bedeckt und überrindet sind. Die Neubildung von Augit überwiegt in diesen Stücken diejenige der Hornblende, welche mehr vereinzelte nadelförmige Kryställchen bildet. Die neuen Augite zeichnen sich vor den ursprünglichen größern Krystallen, welche lediglich eine Combination des achtseitigen verticalen Prismas mit dem gewöhnlichen Hemioktaëder — von  $120\frac{1}{2}^{\circ}$  — sind, durch zahlreichere

1) In der Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft. Bd. XXV, Heft 2.



Flächen aus. Die Stellung der Hornblenden zu dem überrindeten Augitkrystall konnte ich an einem conglomeratischen Auswürflinge (von Scacchi mit No. 22 bezeichnet) in gleicher Weise bestimmen wie in dem oben erwähnten conglomeratischen Auswürfling von 1822: die verticalen Axen parallel und die Basis der Hornblende nach derselben Seite geneigt, wie die schiefe Kante von  $120\frac{1}{2}$  des gewöhnlichen Hemioktaëders des Augits<sup>1)</sup>.

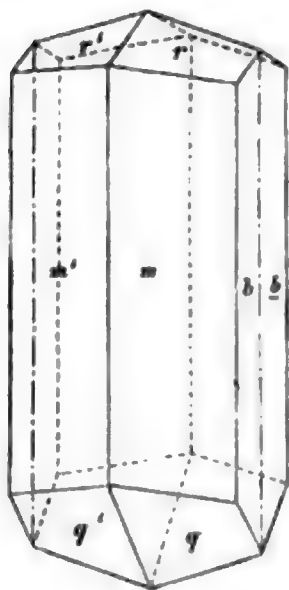
Die Neubildung kleiner Augite in Parallelstellung auf einem größeren ursprünglichen Krystalle erinnert in überraschender Weise an ähnliche und gleiche Erscheinungen, welche früher „von der schwach zusammengebackenen Asche der Fumarolenspalte“ von Plaidt bei Andernach beschrieben wurden. Es wurde damals berichtet, daß, „aus der zerbröckelten Lava viele Augite herausfallen mit eigenthümlich rauher schimmernder Oberfläche. Das Mikroskop lehrt, daß diese letztere herrührt von kleinsten gelben, flächenreichen Augiten in regelmäßiger Verwachsung. Auch die Hornblendekrystalle jener aschenähnlichen Schlacken von Plaidt zeigen eine ähnliche Erscheinung: parallel verwachsene, gelbe Prismen von Hornblende auf dem ursprünglichen Krystall. Zerbricht man solche Krystalle, so zeigt sich auf der Bruchfläche das Innere schwarz und von einem goldglänzenden Rande umsäumt.“ (Diese

- 1) Das gleiche Gesetz der Gruppierung wird auch von Scacchi hervorgehoben, mit dem Bemerkten daß er eine andere Stellung von Augit und Hornblende bei ihrer regelmäßigen Verwachsung in diesen Auswürflingen nicht gesehen. Scacchi beobachtete in den genannten Gruppierungen auch die Flächen  $z$  (Miller) der Hornblende — von ihm mit  $i$  bezeichnet —, welche fast genau parallel sind mit den  $s$  (von ihm  $i$  genannt) des Augits. Scacchi begeht indeß eine Verwechselung, wenn er hinzufügt, daß in diesen so bestimmten Verwachsungen die geringen Abweichungen der zu den Verticalaxen fast rechtwinkligen Klinoaxen nach entgegengesetzten Richtungen lägen, „*come se queste due deviazioni volessero neutralizzarsi.*“ In Wahrheit liegen sie nach derselben Seite. Wählt man demnach, wie es von den meisten Autoren geschieht, für den Augit die Aufstellung, in welcher das gewöhnliche Hemioktaëder nach hinten sich neigt, so muß man bei der Hornblende das Hemioktaëder von  $148^{\circ} 28'$  nach vorne wenden.



Mitth. IV. Forts. No. 16. Ann. Bd. 125 S. 425 — 428.) Man vergleiche mit diesen vor acht Jahren geschriebenen Worten die Schilderung von Krystallen der letzten vesuvischen Auswürflinge durch Scacchi, welchem begreiflicher Weise die Erscheinungen der seit Jahrtausenden erloschenen Plaidter Fumarole vollkommen unbekannt geblieben waren: „Die fast ringsum freien Augitkrystalle des Auswürflings No. 3, haben sich unter Einwirkung der vulkanischen Exhalationen, welche Eisenglanz, Hornblende und Augit erzeugten, vergrößert. Die krystallinische Neubildung, welche jene Augite gleich einer Rinde bedeckt, unterscheidet sich von der ursprünglichen Krystallmasse durch die röthliche Farbe, durch die schimmernde Oberfläche und größeren Flächenreichthum.“ (*l. c.* S. 9). Man erkennt leicht, daß es sich hier nicht sowohl um ähnliche, sondern um vollkommen identische geologische Thatsachen handelt.

Augite oder Hornblenden mit einem Anfluge kleinster paralleler Krystalle gleicher Art mögen sich nicht ganz selten in Gebieten erloschenen Vulkanismus' finden. So



erinnere ich mich vor Jahren in dem K. Miner. Cab. zu Berlin mehrere über 1 Zoll große, braune Hornblendekrystalle aus Böhmen gesehen zu haben, welche mit lauter kleinen parallelen Hornblendekryställchen bedeckt waren. Gewiß sind auch bei deren Bildung vulkanische Dämpfe im Spiele gewesen. Einige jener Krystalle sind Zwillinge von der durch nebenstehende Figur dargestellten Form, eine Combination des verticalen Prisma's  $m = \infty P$ , des Klinopinakoids  $b$  und der beiden Hemioktaeder  $r = P$  und  $q = -P$ . ( $q$  entspricht Miller's  $k$ ). Zwillingsene ist, wie gewöhnlich, das Orthopinakoid. In der Zeichnung wurde der Zwillingsene die Lage der Querfläche gegeben.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

### III. *Ueber die Natur der Elektrizität;* von *E. Edlund.*

#### Zweiter Theil.

Im ersten Theile dieser Arbeit <sup>1)</sup> haben wir versucht zu zeigen, daß die Erscheinungen sowohl die elektrostatischen als die elektrodynamischen mit Hülfe des Lichtäthers erklärt werden können. Dieselbe Beweisführung wird uns dazu dienen, einige andere Haupteigenschaften des galvanischen Stroms zu erklären.

4) Die galvanischen Inductionsphänomene. — Ein Molekül  $m'$  befindet sich in Ruhe wenn es auf allen Seiten von dem umgebenden Aether gleich stark abgestoßen wird. Gesetzt nun, der Aether werde durch irgend eine Ursache im Punkte  $a$  nahe bei  $m'$  comprimirt, so wird die auf  $m'$  ausgeübte Repulsion nothwendig an dieser Seite größer seyn als an den übrigen. In Folge deß kann das Molekül  $m'$  seinen Gleichgewichtszustand nicht mehr aufrecht halten, sondern wird sich vom Punkte  $a$  zu entfernen suchen. Dasselbe gilt von allen Molekülen, die sich im Wirkungskreise des comprimirten Aethers befinden. Die Folge davon wird seyn, daß der Aether sich in der Nähe von  $a$  verdünnt. Die Aethermasse, die sich in größerer Entfernung von  $a$  befindet und deren Dichtigkeit deshalb keine merkliche Abänderung erfahren hat, sucht sich nun gegen denjenigen Punkt des Aethers zu begeben, der in der Nachbarschaft von  $a$  befindlich ist. Sowie die Verdünnung ringsum den Punkt  $a$  bis zu einer gewissen Gränze gelangt ist, treten die Moleküle aus diesem Grunde in einen neuen Gleichgewichtszustand, in welchem sie so lange verbleiben als die Dichtigkeit in  $a$  zunimmt. Wenn nun diese Zunahme plötzlich aufhört, so nehmen die Moleküle ringsum ihr ursprüngliches Gleich-

1) Siehe das vorige Heft, S. 95.

gewicht wieder an, und durchlaufen in diesem Fall, obgleich in umgekehrter Richtung, denselben Weg wie bei der Dichtigkeitszunahme.

Eine entsprechende Veränderung muß im Gleichgewichtszustand der umgebenden Moleküle erfolgen, wenn der Aether in  $a$  statt der Verdichtung eine Verdünnung erlitten hat. Allein die Bewegungsrichtung der Moleküle ist in diesem Fall die umgekehrte von der, welche sie im vorhergehenden Falle war. Sie nähern sich  $a$  zu Anfange der Verdünnung und entfernen sich von ihm, wenn sie aufhört. Die GröÙe der Verschiebung ist gleich beim Nähern und beim Entfernen. Es ist übrigens klar, daß die Veränderung im Gleichgewichtszustand eines Moleküls oder in der GröÙe seiner Verschiebung nicht alleinig abhängt von der Veränderung, welche die Abstofsung der es bis zu einem gewissen Abstände umgebenden Aethermasse erleidet, sondern auch von der Leichtigkeit, mit welcher sich das Molekül bewegt, oder, anders gesagt, von dem Leitungswiderstande, so gut wie von der Wirkung der nächsten Moleküle. Im ersten Theile dieser Arbeit haben wir angenommen, daß die Wirkung eines Moleküls auf ein anderes im umgekehrten Verhältniß des Quadrates der Entfernung stehe. Wie wir auch andeuteten, ist diese Regel nur gültig für den Fall, wo die Moleküle sich in einem hinreichenden Abstände von einander befinden. Wenn die Moleküle im Contacte stehen oder sich in einem molekularen Abstand von einander befinden, ist das Abstofsungsgesetz vielleicht ein anderes, aber dieß ist auf die gegenwärtige Betrachtung ohne allen Einfluß.

Klar ist, daß die  $a$  umgebenden Aethermoleküle ihre Gleichgewichtslagen verändern müssen, wenn durch irgend eine Ursache die auf sie durch den Aether von  $a$  ausgeübte Abstofsung eine Modification erleidet, ohne daß dieser Aether dichter oder lockerer wird. Nun aber bewirkt die In-Bewegung-Setzung des Aethers von  $a$  eine Modification dieser Art. Wenn man also den besagten Aether in Bewegung setzt, müssen die Moleküle der umgebenden Aether-

masse verschoben werden und so lange in ihren Lagen bleiben als der Aether von  $a$  seine Bewegung ohne Modification fortsetzt. Im Augenblick, da diese Bewegung aufhört, werden die Moleküle in ihre ursprüngliche Gleichgewichtslagen zurückkehren.

Dies ist nach uns die Ursache der galvanischen Induction. Wenn ein galvanischer Strom in der Nachbarschaft einer geschlossenen Kette anfängt, werden die Gleichgewichtslagen der Aethermoleküle nicht bloß in der geschlossenen Kette verändert, sondern auch in dem umgebenden isolirenden Mittel, und der Inductionsstrom ist nichts anderes als der Uebergang der Moleküle aus der ersten Gleichgewichtslage in die zweite. Der neue Gleichgewichtszustand des Aethers in der geschlossenen Kette wird nicht alleinig bestimmt durch die directe Wirkung, welche der inducirende Strom auf ihn ausübt, sondern auch durch die Veränderung des Gleichgewichtszustandes im Aether des umgebenden und isolirenden Mittels. Sobald der inducirende Strom aufhört, kehren die Aethermoleküle in ihre ursprüngliche Gleichgewichtslage zurück, und man hat demzufolge in der geschlossenen Kette einen Inductionsstrom von gleicher Intensität, aber von entgegengesetzter Richtung wie im ersten Fall. Nähert man einen inducirenden Strom einer geschlossenen Kette oder entfernt ihn von ihr, so ist der Effect offenbar derselbe, wie wenn ein Strom in einer ruhenden Kette anfängt oder aufhört. Obgleich man in dem isolirenden Mittel keinen eigentlichen Inductionsstrom wahrnimmt, weil der grofse Leitungswiderstand die Entstehung eines solchen Stroms verhindert, so hat man doch kein Recht zu der Annahme, dafs darin die Aethermoleküle vollkommen in Ruhe blieben. Ihre Gleichgewichtslagen verändern sich darin auch, weil die Erfahrung bewiesen hat, dafs kein Körper als absoluter Nichtleiter betrachtet werden kann.

Wenn zwei Aethermoleküle  $m$  und  $m'$  in Ruhe sind und sich in dem Abstand  $r$  von einander befinden, so ist,

nach dem Gesagten ihre gegenseitige Abstofsung  $= -\frac{m m'}{r^2}$ . Für die Maafseinheit der Aethermassen haben wir hier offenbar diejenige Aethermasse genommen, welche fähig ist, einer anderen gleich grossen Aethermasse die Beschleunigung 1 in der Zeit 1 zu ertheilen, wenn der Abstand zwischen diesen Massen 1 ist. Wenn dagegen  $m'$  allein in Ruhe ist, während  $m$  sich mit der constanten Geschwindigkeit  $h$  bewegt in einer Richtung, die mit der Verbindungslinie dieser beiden Moleküle den Winkel  $\vartheta$  bildet, so hat man im Fall sich  $m$  dem  $m'$  nähert, in welchem Fall der scharfe Winkel mit  $\vartheta$  bezeichnet ist, als Ausdruck für die Abstofsung, zufolge der Gleichung (1) des ersten Theiles dieser Arbeit:

$$-\frac{m m'}{r^2} \left[ 1 + \varphi(-h \cos \vartheta) + \psi\left(\frac{h^2}{r}(1 - \cos^2 \vartheta)\right) \right].$$

Für den Fall, dafs sich  $m$  von  $m'$  entfernt, und man den stumpfen Winkel mit  $\vartheta$  bezeichnet, erhält man dieselbe Formel, bis auf den einzigen Unterschied dafs  $h \cos \vartheta$  (welches gleich ist der Projection der Geschwindigkeit auf die Verbindungslinie) alsdann ein entgegengesetztes Zeichen bekommt.

Zufolge der Gleichungen (7) und (10) hat man:

$$\psi\left(\frac{h^2}{r}[1 - \cos^2 \vartheta]\right) = \frac{k}{2} h^2 (1 - \cos^2 \vartheta)$$

und

$$\varphi(-h \cos \vartheta) = -a h \cos \vartheta - \frac{k}{4} h^2 \cos^2 \vartheta.$$

Substituirt man diese Werthe der Functionen  $\psi$  und  $\varphi$  in dem obigen Ausdruck für die Abstofsung zwischen zwei Molekülen, von denen nur das eine in Bewegung ist, so bekommt man:

$$-\frac{m m'}{r^2} \left[ 1 - a h \cos \vartheta + \frac{k}{2} h^2 (1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta) \right] . . \quad (12).$$

Wenn  $m$  sich von  $m'$  entfernt, ist der Winkel  $\vartheta$  stumpf und das zweite Glied wird positiv.

Die Formel (12) drückt die directe Abstofsung zwischen  $m$  und  $m'$  aus, wenn ersteres in Bewegung und letzteres



in Ruhe ist. Nun wird das Molekül  $m'$  auch von dem ganzen Rest der umgebenden Aethermasse abgestossen. Im ersten Augenblick, bevor die Moleküle ihre Gleichgewichtslage verändern konnten, ist die Resultante der Abstossung, die von dem ganzen Rest der umgebenden Aethermasse auf  $m'$  ausgeübt wird, gleich der Abstossung zwischen dem in Ruhe gedachten  $m$  und  $m'$ , hat aber eine dieser Abstossung entgegengesetzte Richtung. Diefß geht mit Evidenz aus der Thatsache hervor, daß die Resultante der auf  $m'$  von der ganzen umgebenden Aethermasse ausgeübten Abstossungen, gleich Null war, sobald das Molekül  $m$  sich noch in Ruhe befand. Man erhält also die Summe der Kräfte, die im ersten Augenblick, da  $m$  sich in Bewegung setzt, auf  $m'$  wirken, wenn man von der Abstossung, die durch Formel (12) ausgedrückt ist, die Abstossung abzieht, welche  $m$ , als ruhend gedacht, auf  $m'$  ausübt. Daraus folgt, daß das Molekül  $m'$  im ersten Augenblick längs der Verbindungslinie zwischen  $m$  und  $m'$  mit einer Kraft abgestossen wird, die ausgedrückt ist durch:

$$+ \frac{m m'}{r^2} \left[ a h \cos \vartheta - \frac{k}{2} h^2 \left( 1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta \right) \right] . . . \quad (13).$$

Wenn dieser Ausdruck negativ wird, sucht das Molekül  $m'$  sich in Richtung der Verbindungslinie von  $m$  zu entfernen. Ist er dagegen positiv, so findet eine Annäherung in derselben Linie statt. Wenn  $m$  sich von  $m'$  entfernt, ist der Winkel  $\vartheta$  größer als ein rechter und demzufolge das erste Glied negativ; findet dagegen eine Annäherung statt, so ist dasselbe Glied positiv.

Bezeichnet nun  $\mu$  die bewegte Aethermenge in der Längeneinheit des Leiters, in welchem sich  $m$  bewegt, und ist  $ds$  das Element dieses Leiters, so wird  $m$  gleich  $\mu ds$  seyn. Nun ist  $\mu h$  gleich der Intensität  $i$  des Stroms. Auf analoge Weise kann man  $m'$  durch  $\mu' ds'$  ersetzen. Solchergestalt erhält man statt der Formel (13) die:

$$+ \frac{i \mu'}{r^2} \left[ a \cos \vartheta - \frac{k}{2} h \left( 1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta \right) \right] ds ds' . . \quad (14).$$

Die Formel (14) ist der Ausdruck für die Kraft, mit welcher ein Element des inducirenden Stroms, dessen Intensität  $i$  ist, die Aethermenge  $\mu' ds'$  im ersten Augenblick in der inducirten Kette längs der Verbindungslinie zwischen beiden Elementen zu bewegen sucht. Diefes ist der Maximalwerth dieser Kraft. Vom ersten Momente an nimmt sie immer mehr und mehr ab bis sie endlich gleich Null wird, wenn die Moleküle ihre neuen Gleichgewichtslagen erreicht haben

Die Formel (14) kann in zwei Theile zerfällt werden

$$+ \frac{i\mu' a}{r^2} \cos \vartheta ds ds' \text{ und } \frac{k}{2r^2} i \mu' h \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta\right) ds ds'.$$

Bezeichnet man im zweiten Theile mit  $i$  die Intensität des durch  $\mu' h$  angegebenen Stroms, so wird dieser Theil:

$$- \frac{k i i'}{2r^2} \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta\right) ds ds'.$$

Dieser Ausdruck bezeichnet die Hälfte der elektrodynamischen Abstossung zwischen zwei Ketten-Elementen  $ds$  und  $ds'$ , wenn sie parallel sind und respective von den Strömen  $i$  und  $i'$  durchlaufen werden.

Bei der theoretischen Deduction der elektrodynamischen Formeln haben wir angenommen, daß die Abstossung zwischen den Aethermolekülen sich den Elementen der Kette, in welchen sie sich bewegen, ohne Schwächung mittheile. Diese Hypothese gilt natürlich nur von dem Theil der Abstossungskraft zwischen den Molekülen, der in den elektrodynamischen Formeln verbleibt, und nicht von demjenigen Theil, der in der Bildung dieser Formeln (von selbst) verschwindet. Die eben erwähnte Hypothese bezieht sich folglich auf diejenigen Glieder des Ausdrucks für die Abstossung, welche mit  $k$  multiplicirt sind, und nicht auf das, welches die Constante  $a$  enthält. In Betreff der durch dieses Glied ausgedrückten Abstossungskraft, hat man weder das Recht, noch das Bedürfnis eine solche Hypothese zu machen, da das besagte Glied nicht in den elektrodynamischen Formeln erscheint. Wenn man dagegen diese Hypothese beibehält für die mit  $k$  multipli-

cirten Glieder in dem Ausdruck für die Abstofsung zwischen zwei Aethermolekülen, so giebt die theoretische Deduction ein Resultat, welches mit der empirischen Formel in vollem Einklang ist.

Allein, damit der in Rede stehende Theil der Abstofungskraft sich den Elementen der Kette, in welchen sich die Moleküle bewegen, gänzlich mittheile, ist nothwendig vorausgesetzt, daß dieser Theil der Abstofsung den Molekülen selbst in ihren respectiven Ketten keine eigne Bewegung mittheilen könne, denn wenn dieß der Fall wäre, würde ein Theil der Abstofsung verbraucht werden, um diese Bewegung hervorzubringen und Wärme zu erzeugen, entspringend aus dem Widerstand, den die Kette dieser selben Bewegung entgegensetzt. Die Gesammtheit der Abstofsung kann also in diesem Fall nicht zu den Elementen der Kette übergehen. Es wäre jedoch möglich, daß die Aethermoleküle in Folge der erwähnten Abstofsung eine minimale Bewegung erführen, diese Bewegung aber zu gering wäre, um bei den elektrodynamischen Phänomenen eine Differenz zwischen Theorie und Erfahrung beobachten zu lassen. Wie dem aber auch seyn mag, so erhalten wir doch als nothwendige Folge der von uns bei der Deduction der elektrodynamischen Erscheinungen gemachten Hypothese, daß in der Formel (14) die mit der Constanten  $k$  multiplicirten Glieder nur einen ganz unbedeutenden Einfluß auf die Verschiebungen der Aethertheilchen in der inducirten Kette ausüben, und daß demgemäfs ihre Wichtigkeit für die Induction höchst geringfügig ist.

Allein damit dieß der Fall sey, muß offenbar  $k h$  oder die Geschwindigkeit des Aethers in der inducirenden Kette, multiplicirt mit der Constante  $k$ , einen sehr kleinen numerischen Werth haben. Was die Geschwindigkeit  $h$  betrifft, so haben die über sie angestellten Versuche, wie schon gesagt, zu keinem übereinstimmenden Resultat geführt. Fizeau und Gounelle fanden, daß diese Geschwindigkeit in einem Kupferdraht auf 180, und in einem Eisendraht auf 100 Millionen Meter in der Sekunde steige.

Die Geschwindigkeit in einem Eisendraht schätzte Walker nur auf 30 Millionen, und Gould sogar auf weniger als 26 Millionen. Die an einem kupfernen Telegraphendraht zwischen Greenwich und Edinburgh gemachten Versuche gaben eine Geschwindigkeit von etwas mehr als 12 Millionen Meter in der Sekunde, und auf der Telegraphenlinie von Greenwich nach Brüssel erhielt man nur  $4\frac{1}{3}$  Millionen. Die geringe Geschwindigkeit in dieser letzten Leitung, die ebenfalls von Kupfer war, erklärt sich zum Theil dadurch, daß eine große Länge des Drahts unter Wasser lag. Ueberdies ist zu bemerken, daß in Folge der Art, wie diese Versuche angestellt wurden, die citirten Ziffern die Geschwindigkeit ausdrücken, mit welcher die erste Aethermenge sich beim Beginn des Stroms von einem Pol der Säule zum andern fortpflanzt. Das Verhältniß dieser Geschwindigkeit zu derjenigen, welche bei Andauer des Stroms mit constanter Intensität stattfindet, ist noch nicht durch Versuche ermittelt worden. Ueber die Geschwindigkeit des Aethers in einem Metalledraht unter Herrschaft der Umstände, welche einen gewöhnlichen Inductions-Versuch begleiten, wissen wir sogar wie nichts, höchstens, daß sie sehr groß ist.

Anlangend die Constante  $k$ , welche nichts anderes ist als die Constante, welche in der Ampère'schen Formel für die elektrodynamischen Phänomene als Factor auftritt, so ist der Werth dieser Constante durch W. Weber und Kohlrausch experimentell bestimmt worden<sup>1)</sup>. Wird die oben für die Messung des Aethers gegebene Maass-einheit beibehalten, so hat man nach den Versuchen dieser beiden Physiker in runden Zahlen

$$\frac{1}{\sqrt{k}} = 440 \text{ Millionen Meter in der Sekunde.}$$

Nimmt man nun für die Geschwindigkeit  $h$  einen Werth, der innerhalb der Grenzen der erwähnten Versuchsergebnisse liegt, so erhält man einen sehr kleinen Werth für das Produkt  $kh$ . Nun muß auch die Constante  $a$  des ersten

1) Diese Ann. Bd. 99 S. 10.

Gliedes der Formel (14) einen äußerst kleinen Zahlenwerth haben. Aus den in dieser Arbeit auseinandergesetzten theoretischen Betrachtungen geht offenbar hervor, daß das Produkt  $ah$  kleiner als 1 seyn muß. Nehmen wir nun z. B. den von Walker gefundenen Werth von  $h$ , nämlich 30 Millionen Meter pro Sekunde, so wird der Werth von  $a < \frac{1}{30 \text{ Millionen}}$ . Das Produkt  $\frac{kh}{2}$  wird also in dieser Voraussetzung  $= \frac{1}{12900 \text{ Millionen}}$ , und folglich wird  $a$  400 Mal größer als  $\frac{kh}{2}$  seyn können. Man sieht daraus, daß das Resultat, zu welchem wir durch theoretische Ansichten gelangten, nämlich, daß die mit  $\frac{kh}{2}$  multiplicirten Glieder der Formel (14) gegen das erste vernachlässigt werden können, keineswegs von der Erfahrung widerlegt, sondern eher bestätigt wird. Versuche allein können entscheiden, ob dieß in Wirklichkeit der Fall sey.

Die durch die Formel (14) ausgedrückte Wirkung des Aethers auf das Element  $ds'$  der Kette erstreckt sich längs der Verbindungslinie zwischen  $ds$  und  $ds'$ . Allein da der Aether des Elements  $ds'$  sich nur längs diesem Elemente bewegen kann, so muß man, um das Maas der auf den Aether von  $ds'$  ausgeübten Bewegung zu erhalten, diesen Ausdruck multipliciren mit dem Cosinus des Winkels, welchen das Element der Kette mit der Richtung der wirkenden Kraft bildet. Nennt man  $\vartheta'$  diesen Winkel, so muß man ihn also mit  $\cos \vartheta'$  multipliciren. Unter elektromotorischer Inductionskraft wird die beschleunigende Kraft verstanden, die der inducirende Draht auf den in der Längeneinheit des inducirten Drahts enthaltenen Aether ausübt. Diese beschleunigende Kraft erhält man, wenn man den Ausdruck (14) durch  $\mu'$  dividirt. Man erhält dadurch als Ausdruck der Induction eines Elements des Stroms auf ein Element des inducirten Stroms während des ersten Augenblicks:

$$+ \frac{i}{r^2} \left[ a \cos \vartheta - \frac{kh}{2} (1 - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta) \right] \cos \vartheta' ds ds' \quad . \quad (15).$$



Die inducirte Kette muß also immer geschlossen seyn, damit ein Inductionsstrom möglich werde. Bei der Integration der Formel (15) in Bezug auf  $ds'$  verschwindet daher immer das von  $\cos \vartheta'$  unabhängige Glied, nämlich  $\frac{khi}{2r^2} \cos \vartheta' ds ds'$ , was für eine Form die inducirte Kette auch haben mag, vorausgesetzt daß diese Kette geschlossen sey. Dies ist leicht durch folgende Betrachtung erwiesen. Denken wir uns, um das Element  $ds$  als Centrum zwei Kugelflächen beschrieben, die eine mit dem Radius  $r$ , die andere mit dem Radius  $r + dr$ . Wenn nun ein Theil der inducirten Kette sich auf einer oder der anderen dieser concentrischen Flächen befindet, so wird das vorbenannte Glied offenbar für diesen Theil der Kette verschwinden. Ueberall wird in diesem Fall  $\cos \vartheta'$  gleich Null seyn, weil der Radius einer Kugel immer einen rechten Winkel bildet mit den Linien, gezogen vom Endpunkte des Radius auf der Oberfläche der Kugel. Die Elemente der inducirten Kette, welche zwischen die beiden concentrischen Flächen fallen, müssen immer in gerader Anzahl da seyn, weil die Kette geschlossen ist. Wenn man sich also in der inducirten Kette einen Strom denkt, so muß derselbe eben so oft von der äußeren Fläche zur inneren gehen, als von der letzteren zur ersteren. Der Cosinus des Winkels  $\vartheta'$ , welchen ein jedes zwischen die Flächen eingeschlossenes Element mit dem entsprechenden Radius bildet, ist gleich  $\frac{dr}{ds}$ , und die Anzahl dieser Cosinus, welche ein positives Zeichen haben, ist der mit negativem Zeichen gleich. Daraus folgt, daß für alle die Elemente, welche zwischen die beiden Flächen fallen, die Summe  $\frac{khi}{2r^2} ds \frac{dr}{ds} ds'$  Null seyn muß. Da nun dieses wahr ist für jeglichen Werth von  $r$ , so muß es auch wahr seyn für die ganze Kette. Man kann also bei der Integration statt der Formel (15) die Formel:

$$+ \frac{i}{r^2} (a \cos \vartheta + \frac{3}{4} kh \cos^2 \vartheta) \cos \vartheta' ds ds' \dots \dots (16)$$

anwenden.

Diese Formel drückt aber nur die Induction des ersten Augenblicks aus ehe die Moleküle des Drahts und des umgebenden Mittel ihre ursprüngliche Gleichgewichtslage verlassen konnten. Allein die Induction führt fort bis die neuen Gleichgewichtslagen erreicht sind, worauf die Inductionskraft Null wird. Die Inductionskraft erleidet eine fortdauernde Verringerung vom Anfang bis zu Ende der Inductionszeit und die Formel (15) giebt nur den Maximumwerth für den ersten Augenblick. Das Resultat davon muß seyn, daß die Inductionsströme zu Anfange ihrer Existenz sich sehr stark erweisen und darauf an Kraft abnehmen, wie es auch die Erfahrung bestätigt <sup>1)</sup>. Wenn man nun die GröÙe eines Inductionsstroms für gegebene Umstände berechnen will, so muß man in Betracht ziehen nicht nur den Maximumwerth der Induction im ersten Augenblick  $\Delta t$ , sondern auch die Summe aller Inductionen während der ganzen Inductionszeit. Bezeichnen wir, Kürze halber, den Maximumwerth der Induction, die ein Strom-Element auf ein Element der inducirten Kette ausübt, mit  $\Delta t A r$ , wenn die Entfernung zwischen den Elementen  $r$  ist, so können wir die Induction, die während eines unmittelbar darauf folgenden Augenblicks stattfindet, durch  $\Delta t p A r$  ausdrücken, wo  $p$  kleiner als eins ist. Die Summe aller dieser Inductionen wird solchergestalt seyn:

$$\Delta t (1 + p + p_1 + p_{11} + \dots + 0) A r$$

wo jedes folgende Glied der Reihe kleiner ist als das vorhergehende. Kürzer noch läßt sich dieß durch  $\Delta t F A r$  geben, wo  $F$  die Summe der Reihe bezeichnet. Für ein anderes Element des inducirten Stroms, dessen Entfernung vom inducirenden Element  $r_1$  ist, erhält man auf dieselbe Weise  $\Delta t F_1 A r_1$ . Wenn nun  $F$  immer gleich  $F_1$  wäre, d. h. wenn die Summe der Reihe constant wäre, so würde, welche Veränderung man auch die Stromstärke  $i$  und den Abstand  $r$  zwischen den Elementen erleiden liesse, doch

1) Siehe Lemström, *K. Vetensk. Acad. Handl. Ny Följd. T. VIII*, 1869, (diese Ann. Bd. 147 S. 354). Blaserna, *Giornale di scienze naturali ed economiche Vol. VI, Palermo* 1870.

die Summe der Inductionen dem Maximumwerth proportional werden, und man könnte demnach mit Beibehaltung der Formel (16) die relative GröÙe des Inductionsstroms berechnen. Daß  $F$  unabhängig ist von  $i$  unterliegt keinem Zweifel; aber man kann nicht dasselbe von  $r$  sagen. In einem gegebenen Moment ist die Inductionskraft auf die Aethermasse  $\mu' ds'$  der inducirten Kette proportional dem Unterschiede zwischen der Abstofsung, die das Element des inducirenden Stroms (in welchem die Aethermasse  $\mu ds$  sich mit der Geschwindigkeit  $h$  bewegt) auf  $\mu' ds'$  ausübt, und der Abstofsung derselben Masse durch die ganze übrige Aethermasse. Die erste dieser Abstofsungen nimmt ab im umgekehrten Verhältniß des Quadrats der Entfernung zwischen den Elementen  $ds$  und  $ds'$ , wie dieß aus dem Vorhergehenden klar hervorgeht. Wenn dieß nun auch mit der letzteren der Fall wäre d. h. mit der von der ganzen übrigen Aethermasse auf das Element  $\mu' ds'$  ausgeübten Abstofsung, so würde offenbar  $F$  unabhängig seyn von  $r$ ; denn man könnte in diesem Fall für einen gegebenen Moment die von dem Element  $ds$  des inducirenden Stroms herrührende Abstofsung durch  $\frac{a}{r^2}$ , und die von der ganzen übrigen Aethermasse bewirkte durch  $\frac{b}{r^2}$  ausdrücken, in welchen Ausdrücken  $a$  und  $b$  constant seyn würden. Die Inductionskraft würde dann für diesen Moment  $\frac{1}{r^2} (a - b)$ , wofür sich  $p Ar$  schreiben liefse, worin  $p$  eine Constante wäre. So lange auch die Aethermoleküle sich in ihren ursprünglichen normalen Gleichgewichtslagen befinden, ist die Abstofsung, welche die ganze übrige Aethermasse mit Ausnahme der in  $\mu ds$  auf  $\mu' ds'$  ausübt, gleich  $+\frac{\mu \mu' ds ds'}{r^2}$ , und nimmt also wirklich ab im umgekehrten Verhältniß des Quadrats der Entfernung. Allein dieß kann nicht mehr der Fall seyn, nachdem die Moleküle verschoben worden sind und der Aether ringsum  $\mu' ds'$  demgemäß eine andere Vertheilung als im normalen Zustand erhalten

hat; denn die von dem umgebenden Aether auf  $\mu' ds'$  ausgeübte Abstossung ist natürlich nicht unabhängig von der Vertheilung des Aethers.  $F$  muß also nothwendig abhängen von  $r$ , und wir schreiben also nun  $F(r)$  statt  $F$ .

Wir haben demnach als Ausdruck für die Gröfse des Inductionsstroms die folgende Formel erhalten:

$$+ \frac{i F(r)}{r^3} (a \cos \vartheta + \frac{3}{4} k h \cos^3 \vartheta) \cos \vartheta' ds ds' \quad . \quad . \quad (17)$$

oder, wenn man das letzte Glied vernachlässigt:

$$+ \frac{a i F(r)}{r^3} \cos \vartheta \cos \vartheta' ds ds' \quad . \quad . \quad . \quad (18).$$

Wir nehmen nun an, daß der inducirende Strom geschlossen sey und solche Gestalt habe, daß er durch eine Ebene in zwei symmetrische Hälften getheilt werden könne. Jedes Element  $a$  auf der einen Seite dieser Ebene hat alsdann symmetrisch ein entsprechendes Element  $a'$  auf der anderen Seite. Ueberdies nehmen wir an, daß die inducirte Kette geschlossen sey und symmetrisch um dieselbe Ebene liege. Jedem Element  $b$  auf der ersten Seite der Ebene entspricht sonach ein symmetrisches Element  $b'$  auf der anderen Seite. Daraus folgt, daß der Abstand zwischen  $a$  und  $b'$  ebenso groß seyn muß als der zwischen  $a'$  und  $b$ , daß der Cosinus des Winkels zwischen dem Element  $a$  und der Verbindungslinie  $ab'$  ebenso groß seyn muß als der Cosinus zwischen  $a'$  und  $a'b$ , aber daß diese Cosinusse entgegengesetzte Zeichen haben müssen, weil die Richtung der Elemente auf beiden Seiten der Ebene bestimmt ist durch die Richtung eines Stroms, den man die Kette durchlaufen läßt. Auf dieselbe Weise sind die Cosinusse der Winkel, welche die erwähnten Verbindungslinien mit den Elementen  $b$  und  $b'$  der inducirten Kette bilden, von gleicher Gröfse, aber entgegengesetztem Zeichen. Bei der Induction des Elements  $a$  auf  $b'$ , und  $a'$  auf  $b$  werden demnach die beiden Cosinusse  $\vartheta$  von gleicher Gröfse, aber von entgegengesetztem Zeichen seyn,

was auch von den beiden Cosinus  $\vartheta'$  gilt. Daraus folgt, daß der dem Gliede der Formel (17), worin  $\cos^2 \vartheta$  eingeht, entsprechende Theil der Induction Null seyn wird für diese beiden symmetrisch vereinigten Elemente. Dasselbe gilt von allen übrigen symmetrischen Elementen. Wenn von den zwei Ketten, inducirenden oder inducirten, jede von einer und derselben Ebene symmetrisch geschnitten wird, so wird das Integral des Gliedes, in welches  $\cos^2 \vartheta$  eingeht, folglich Null seyn. In diesem Fall sind die Integrale der Formeln (17) und (18) vollkommen gleich.

Wir wollen nun das theoretische Resultat mit den Resultaten der Erfahrung vergleichen.

Gesetzt, die Kette sowohl des inducirenden wie des inducirten Stroms sey kreisrund, die erste vom Radius  $R$ , die letzte vom Radius  $R_1$ , die Ebenen der beiden Kreise seyen parallel und die Verbindungslinie beider Centra sey winkelrecht gegen diese Ebenen. In diesem Falle liegen die beiden Ketten symmetrisch um dieselbe Ebene, und die Inductionsformel (18) ist alsdann anwendbar. Denken wir uns nun, der inducirende Kreis liege in der  $xy$ -Ebene eines rechtwinklichen Coordinatensystems, das seinen Anfang im Centrum des Kreises habe, so befindet sich die inducirte Kette in einem gewissen Abstand  $z$  von dieser Ebene. Der Abstand  $r$  eines in dem inducirenden Kreise liegenden Elementes  $ds$ , dessen Coordinaten  $x=0$  und  $y=-R$  sind, von einem in der inducirten Kette liegenden Elemente  $ds'$  mit den Coordinaten  $x_1, y_1, z_1$ , ist dann gleich  $+ \sqrt{x_1^2 + (y_1 + R)^2 + z_1^2}$  oder, was dasselbe ist, gleich  $+ \sqrt{R_1^2 + R^2 + 2Ry_1 + z_1^2}$ . Die Tangente des Elements  $ds$  ist parallel der  $x$ -Axe, und wenn man annimmt, daß der inducirende Strom in der positiven Richtung der  $x$ -Axe geht, ist  $\cos \vartheta = \frac{x_1}{r}$ ; er ändert also sein Zeichen mit  $x_1$ . Zählt man das Element  $ds'$  des inducirten Stroms von der der Richtung des inducirenden Stroms entgegengesetzten Seite, so wird  $\cos \vartheta'$  gleich  $\frac{x_1 R}{r R_1}$ , welcher folglich auch sein Zeichen mit  $x_1$  wechselt. Führt man in die Inductions-



formel (18) diese Werthe von  $r$ , von  $\cos \vartheta$  und  $\cos \vartheta'$  ein, so erhält man:

$$+ \frac{a i R F(r) x_1^2}{R_1 r^4} ds ds'.$$

Daraus folgt, daß die Induction des Elementes  $ds$  gleich ist in den beiden Hälften, in welche der inducirte Strom durch die Ebene der  $yz$  getheilt wird, daß die inducirten Ströme auf derselben Seite und in umgekehrter Richtung des inducirenden Stromes gehen.

Allein es ist klar, daß jedes Element des inducirenden Kreises dieselbe inducirende Wirkung ausübt wie das eben betrachtete Element  $ds$ . Die gesammte Induction des inducirenden Kreises auf ein Element des inducirten Kreises ist also:

$$+ \frac{2 \pi R^2 a i F(r) x_1^2}{R_1 r^4} ds'$$

aber  $ds' = \frac{R_1 dy_1}{\sqrt{R_1^2 - y_1^2}}$ , und  $x_1^2 = R_1^2 - y_1^2$ . Wenn man sowohl diese Werthe als den von  $r$  einführt, und, nachdem das Integral zwischen den Gränzen  $y_1 = +R$  und  $y_1 = -R$ , genommen worden, dieß letztere mit 2 multiplicirt, dann  $y_1$  durch  $R_1 u$  und folglich  $dy_1$  durch  $R_1 du$  ersetzt, so erhält man als Ausdruck für die gesammte Induction:

$$+ 4 \pi R^2 R_1^2 a i \int_{u=-1}^{u=+1} \frac{F(r) \sqrt{1-u^2} du}{(R_1^2 + R^2 + 2 R R_1 u + z_1^2)^{3/2}} \quad \cdot \quad \cdot \quad (19).$$

Felici hat folgenden Satz experimentell erwiesen: Es seyen zwei kreisrunde Stromketten  $A$  und  $B$  von gleichem Radius  $R$ , in einem Abstände  $z$  parallel nebeneinander, so daß die ihre Centra verbindende Linie einen rechten Winkel mit diesen Ebenen bilde, zwei andere kreisrunde Stromketten  $C$  und  $D$ , beide vom Radius  $R_1$ , seyen eben so gelagert, aber in dem Abstände  $z_1$  von einander, so daß  $\frac{z}{R} = \frac{z_1}{R_1}$ . Wenn man nun durch jeden der Kreise  $A$  und  $C$  einen inducirenden Strom von gleicher Intensität leitet, so verhalten sich die in  $B$  und  $D$  inducirten Ströme zu einander wie der Radius  $R$  zum Radius  $R_1$ .

Mittelst dieses Princip's kann man die Function  $F(r)$  bestimmen. Macht man in der obigen Integralformel  $R = R_1$  und  $F(r) = br = b \sqrt{2R^2 + 2R^2u + z^2}$ , wo  $b$  eine Constante ist, so erhält man:

$$+ 4\pi a b i R \int_{u=-1}^{u=+1} \frac{\sqrt{1-u^2} du}{\left(2 + 2u + \frac{z^2}{R^2}\right)^{\frac{3}{2}}}.$$

Da das, was unter dem Integralzeichen steht, von  $R$  unabhängig ist, wenn  $\frac{z}{R}$  constant bleibt, so wird der Inductionsstrom proportional zu  $R$  seyn, conform mit den Versuchen von Felici.

Statt der Formel (18) erhält man solchergestalt als Ausdruck für die Induction zweier Elemente:

$$+ \frac{a b i}{r} \cos \vartheta \cos \vartheta' d s d s' \quad . \quad . \quad (20).$$

Um zu sehen, ob die durch die Formel (19) erhaltenen theoretischen Resultate, nachdem die Function  $F(r)$  auf oben angegebene Weise bestimmt worden, mit der Erfahrung übereinstimmen würden, hat Hr. Dr. Sundell, Prof. extr. an der Universität zu Helsingfors, eine große Anzahl von Versuchen im physikalischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in Stockholm angestellt. Eine Prüfung dieser Art war nothwendig, um die erlangten theoretischen Resultate strenge zu controliren, denn man hatte bisher nur eine sehr beschränkte Zahl von Versuchen, die zu unserem Zweck geeignet waren. Wir nehmen uns die Freiheit eine Reihe dieser Versuche mitzutheilen, indem wir für ein größeres Detail den Leser auf die Arbeit des Hrn. Sundell verweisen<sup>1)</sup>.

Der Radius  $R$  der Inductionsrolle war 21,7 Centm., der Radius der inducirten Kette 7,1 Centm. Der Abstand zwischen beiden Kreisebenen ist in Centimetern unter  $z$  angegeben.

1) *Oefversigt af Vetensk. Acad. Förhandl.* 1872, Febr.

## Ablenkung des Magnetometers.

$z$	Beobachtet	Berechnet	Unterschied
1,5	176,0	176,7	+ 0,7
10	127,4	128,3	+ 0,9
15	93,3	93,4	+ 0,1
20	66,1	66,0	— 0,1
25	46,8	46,6	— 0,2
30	33,8	33,3	— 0,5
40	17,9	18,1	+ 0,2

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den von Hrn. Sundell beobachteten Resultaten ist in jeder Hinsicht eine vollkommen befriedigende.

Befindet sich der inducirende Kreis in der  $xy$ -Ebene mit dem Centrum im Anfang, und der inducirte Kreis in der  $yz$ -Ebene, aber solchergestalt, daß er sein Centrum weder auf der Axe der  $z$ , noch auf der Axe des  $y$  habe, so macht die Integration dasjenige Glied der Inductionsformel (17), in welches  $\cos \vartheta$  eingeht, verschwinden, während das andere Glied, welches  $\cos^2 \vartheta$  enthält, alleinig übrig bleibt. Eine solche Anordnung der Inductionsketten ist folglich zu der Untersuchung geeignet, ob dieses Glied ein wahrnehmbares Inductionsvermögen habe oder nicht. Hr. Sundell hat mittelst dieses Verfahrens Versuche gemacht, welche indess keine sicher wahrnehmbaren Resultate gaben, was eben so die oben entwickelte theoretische Deduction verstärkt.

Das wahre Gesetz der Induction zwischen zwei Elementen ist also durch die vorhin gegebene Formel (20) ausgedrückt.

Vermöge der Grundlage unserer theoretischen Untersuchungen ist einleuchtend, daß die besagte Formel auch für den Fall gilt, wo die Induction bei einer constanten Intensität des Stromes stattfindet und daraus entspringt, daß die Entfernung zwischen dem inducirenden Element  $ds$  und dem inducirten  $ds'$  abnimmt von unendlich bis  $r$ .

5. Vertheilung des freien Aethers in Ruhe auf dem Leitdraht zwischen den beiden Polen einer

Säule. — Wenn ein Leitdraht von beträchtlichem Widerstand die Pole einer galvanischen Batterie verknüpft, so entsteht, wie man weiß, freie Elektricität auf der Oberfläche des Drahts. Die positive Elektricität des Drahts zeigt ihr Spannungsmaximum in der Nähe des positiven Pols. So wie man sich von diesem entfernt, nimmt die positive Elektricität ab, und wenn der Draht in seiner ganzen Länge denselben Leitungswiderstand darbietet, so giebt es in der Mitte dieser Länge einen indifferenten Punkt, jenseits dessen die andere Hälfte des Drahts sich negativ elektrisch erweist, mit wachsender Spannung gegen den negativen Pol hin. Ist der Widerstand des Drahts gegen das eine Ende hin größer als gegen das andere, so liegt der indifferente Punkt auf Seite des größeren Widerstandes. Der Unterschied zwischen den elektrischen Spannungen an zwei Punkten des Drahts, dividirt durch ihren reducirten Leitungswiderstand, ist überall constant. Diese Gleichgewichtslage der freien Elektricität scheint schwer erklärbar zu seyn, denn es scheint, die positive und die negative Elektricität müßten den indifferenten Punkt überschreiten, um sich zu vereinigen. Man hat hierüber bisher noch keine befriedigende, von jeder Hypothese freie Erklärung gegeben. Die von uns aufgestellte Theorie giebt diese Erklärung von selbst. Wenn ein galvanischer Strom anfängt, so verlassen die Moleküle der umgebenden Aethermasse die bis dahin von ihnen eingenommenen Gleichgewichtslagen und gehen in neue über. Dadurch entsteht in einem benachbarten geschlossenen Leiter ein inducirter Strom. Die Moleküle, welche sich in einem benachbarten nicht leitenden Körper befinden, werden gleichfalls aus ihren Gleichgewichtslagen getrieben und nehmen neue an, obgleich der Mangel an Leitungsfähigkeit nicht die Entstehung eines eigentlichen Inductionsstroms erlaubt. Die Moleküle bleiben so lange in ihren neuen Gleichgewichtslagen als die wirkende Ursache (der galvanische Strom) mit constanter Kraft andauert. Das Gesetz der Wirkung eines Elements des inducirenden Stroms auf ein Element des inducirten

Stroms ist durch die obigen Formeln ausgedrückt. Allein es ist klar, daß ganz dasselbe gilt von zwei Elementen  $ds$  und  $ds'$  in einer und derselben geschlossenen Kette. Der galvanische Strom sucht also von seinem Beginne an einen ihm in Richtung entgegengesetzten Strom zu erzeugen. Die elektromotorische Kraft der Säule setzt dieser Bewegung ein Hinderniß entgegen.

Der Aether des Leitdrahts, welcher die beiden Pole vereinigt, wird durch die Inductionskraft gegen den positiven Pol geführt, und häuft sich dort an bis seine Spannung hinreicht, den durch die elektromotorische Kraft herbeigeschafften Widerstand zu überwinden und die inducirende Kraft zu überwältigen. Es ist vollkommen klar, daß die Dichtigkeit des Aethers mit der Entfernung vom positiven Pol abnehmen muß. Da die im Draht enthaltene Aethermasse constant ist, so muß, wenn dieser Aether gegen den positiven Pol geführt wird, am negativen Pol ein Mangel an Aether entstehen, und dieser Mangel wird ebenso groß seyn als der Ueberschuß am positiven Pol. Eine directe Folge aus dem Vorhergehenden ist: daß die algebraische Differenz zwischen diesem Ueberschuß und diesem Mangel proportional seyn muß der Intensität des Stroms.

6. Die chemischen Erscheinungen und andere mit ihnen verwandte. — Die Grenzen dieser Arbeit verhindern uns, hier eine vollständige und detaillirte Auseinandersetzung von der Anwendung der erwähnten Theorie auf die Wirkung des galvanischen Stroms zu geben. Wir können nur die Ausgangspunkte der Erklärung der chemischen Erscheinungen andeuten. Zunächst lenken wir die Aufmerksamkeit auf die Thatsache, daß die auf den vorhergehenden Blättern gegebene Inductionstheorie uns eine neue Kraft zur Verfügung stellt, die so lange in permanenter Thätigkeit ist als der Strom andauert. Diese Kraft, bestimmt ihrer GröÙe nach durch die Formel (16), sucht ein in Ruhe befindliches Aethermolekül in einer Richtung entgegengesetzt der des Stroms fortzuführen. Denken



wir uns nun, der Strom durchlaufe eine elektrolytische Flüssigkeit, bestehend aus einer chemischen Verbindung von zwei Elementen  $p$  und  $q$  von denen, nach der von Berzelius und anderen Chemikern angenommenen Idee,  $p$  elektropositiv und  $q$  elektronegativ sey, d. h. nach unserer Betrachtungsweise  $p$  einen Ueberschuß und  $q$  einen Mangel an Aether vorstelle. Aus dem Vorhergehenden folgt, daß der Strom das Molekül  $p$  mit größerer Kraft gegen den positiven Pol führt als das Molekül  $q$ . Da dieser Act in allen Theilen der Flüssigkeit vorgeht, so muß das letztere Molekül, vermöge des Archimedischen Princip, suchen, den negativen Pol zu erreichen. Wenn nun die Kraft, mit welcher die Moleküle sich solchergestalt in einer entgegengesetzten Richtung zu bewegen suchen, größer ist als die Affinität zwischen den Molekülen, so wird eine Zersetzung erfolgen, und man wird die Moleküle  $p$  am positiven und die Moleküle  $q$  am negativen Pol im Ueberschuß erhalten.

Im ersten Theil der Arbeit äußerten wir die Meinung, daß die materiellen Theilchen einer Flüssigkeit könnten von dem Strom mechanisch in seiner Richtung mit fortgerissen werden, und daß man darin die Hauptursache der von Wiedemann studirten Thatsachen erblicken könne. Allein man muß auch die durch die Formel (16) ausgedrückte Kraft des Stroms in Betracht ziehen, vermöge welcher der Strom die ruhenden Aethermoleküle in einer der seinigen entgegengesetzten Richtung fortzuführen sucht. Wenn nun diese Aethermoleküle innig vereint sind mit materiellen Theilchen, so müssen diese letzteren in gleichem Sinn mit fortgerissen werden. Es ist also möglich für die Theilchen, die sich in einer von einem galvanischen Strom durchlaufenen Flüssigkeit befinden, eine Bewegung sowohl in dem einen als in dem anderen Sinne zu erhalten, weil dieser Sinn abhängt von der Kraft, welche die größere Intensität darbietet. Wir glauben, daß die von Quincke<sup>1)</sup> studirten Phänomene dieser Kategorie auf

1) Pogg. Ann. Bd. CXIII S. 513.

diese Weise erklärt werden können, ohne daß man nöthig hat, die Wirkung der freien Elektrizität, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit befindet, zu Hülfe zu nehmen.

Der Umstand, daß die Theilchen eines Volta'schen Bogens vom negativen Pol zum positiven Pol geführt werden, obgleich ihre Menge bedeutend geringer ist als die der Theilchen, welche durch den Strom abgerissen und in entgegengesetzter Richtung fortgeschleppt werden, muß auch, nach unserer Theorie, der Inductions-kraft des Stromes zugeschrieben werden können.

7. Drehung der Polarisations-ebene des Lichts unter Wirkung des Stroms. — Um diese Erscheinung zu erklären, hat man allgemein angenommen, daß die materiellen Moleküle des durchsichtigen Körpers, in welchen die Drehung geschieht, eine directe Einwirkung seitens des galvanischen Stroms erleiden und daß diese Einwirkung ihrerseits die Drehung der Polarisations-ebene erzeuge. Dagegen nimmt C. Neumann an, die Drehung entspringe aus der Wirkung, welche die von der Wirkung des galvanischen Stroms herrührenden molekularen Ströme Ampère's auf die Aethermoleküle ausüben. Er hat versucht zu beweisen, daß die besagten Phänomene sich erklären lassen durch die Hypothese, daß diese Molekularströme auf die Aethermoleküle wirken, wie wenn die letzteren elektrisch wären. Die vorstehende Darlegung über die Natur der Elektrizität zeigt, daß von den beiden Meinungen die von Neumann der Wahrheit am nächsten kommt. Der Aether des durchsichtigen Körpers, welchen der galvanische Strom umringt, kann unter der Wirkung dieses Stroms sich nicht im normalen Zustand befinden. Die Aethermoleküle verändern ihre Gleichgewichtslagen und überdies stellen sich molekulare Aetherströme ein, oder, wenn sie schon existirten, nehmen sie unter Einfluß des galvanischen Stroms eine bestimmte Richtung an. Neumann's Meinung in Betreff der directen Wirkung der Molekularströme auf die Aethermoleküle ist nicht mehr eine der Bestätigung bedürfende Hypothese, sondern

eine Wahrheit, wenn man annimmt, daß die elektrischen Erscheinungen im Aether stattfinden. Aber sicher muß bei dieser Erklärung auch Rücksicht genommen werden auf die Abänderung in den Gleichgewichtslagen der Aethertheilchen.

**IV. Studien über Affinität in Eisenchlorid-Lösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes; von Alexander Müller in Berlin.**

(Schluß von S. 141.)

Mittelwerthsberechnungen und Abrundungen.

Nach Ba IV vom 19. August 1868 ist

$$19,4 \text{ (VIII i)} = 9,99 \left( X \frac{b+e}{2} \right) + 3,56 \text{ (II b)};$$

nach A III vom 18. August, mit Vertauschung von  $X \frac{a+b}{2}$  gegen  $X \frac{a+e}{2}$

$$18,78 \text{ (VIII i)} = 10,3 \left( X \frac{b+e}{2} \right) + 3,2 \text{ (II b)};$$

nach C III vom 19. August

$$17,9 \text{ (VIII i)} = 9,25 \left( X \frac{b+e}{2} \right) + 3,4 \text{ (II b)};$$

und nach Bc VII vom 19. August, mit Vertauschung von VIII  $\frac{a+b}{2}$  gegen  $X \frac{b+e}{2}$

$$17,55 \text{ (VIII i)} = 9,99 \left( X \frac{b+e}{2} \right) + 3,3 \text{ (II b)}.$$

Hieraus im Mittel:

$$a) 18,41 \text{ (VIII i)} = 10,14 \left( X \frac{b+e}{2} \right) + 3,36 \text{ (II b)}.$$

Nach Bc VI vom 19. August haben wir mit Vertauschung von VIII  $\frac{a+b}{2}$  gegen  $X \frac{b+e}{2}$

$$b) 24,8 \text{ (VI f)} = 9,99 \left( X \frac{b+e}{2} \right) + 9,99 \text{ (II b)};$$

ferner nach B IV vom 18. August

$$c) 18,78 (\text{VIII } i) = 5,02 (\text{VIII } h) + 1,68 (\text{II } b).$$

Wir runden die in diesen Gleichungen enthaltenen Gröfsen ab und gelangen zu folgenden Gleichungen:

aus  $b$  wird

$$\text{I) } 25 (\text{VI } f) = 10 \left( X \frac{b+c}{2} \right) + 9,1 (\text{II } b);$$

aus  $a$  wird:

$$\text{II) } 18,5 (\text{VIII } i) = 10 \left( X \frac{b+c}{2} + 3,3 (\text{II } b); \right.$$

aus  $c$  wird:

$$\text{III) } 18,5 (\text{VIII } i) = 5 (\text{VIII } h) + 1,7 (\text{II } b).$$

Aus I und II erhält man:

$$\text{IV) } 25 (\text{VI } f) = 18,5 (\text{VIII } i) + 5,8 (\text{II } b);$$

aus II und III:

$$\text{V) } 5 (\text{VIII } h) = 10 \left( X \frac{b+c}{2} \right) + 1,6 (\text{II } b)$$

und aus I und V:

$$\text{VI) } 25 (\text{VI } f) = 5 (\text{VIII } h) + 7,5 (\text{II } b),$$

in welchen 6 Gleichungen die auferhalb der Parenthese stehenden Zahlen Millimeter, die Parentheseninhalte aber die vorher charakterisirten verschiedenen Lösungen von

Ferridacetat: VI  $f$ ,

essigsauerm Eisenchlorid: VIII  $h$  und  $i$ ,

und essigsäurefreiem Eisenchlorid: X  $b$  und  $c$

bedeuten, so daß die einzelnen Glieder der Gleichungen, subjectiv gesprochen, die Farbenmengen ausdrücken, welche nach dem Durchgange farblosen Lichtes (von hinreichender Stärke) durch die bezeichneten Flüssigkeitsschichten der betreffenden Lösungen zur Empfindung gelangen können, oder, objectiv gesprochen, den Theil des in der Lösung zerlegten Sonnenlichtes, welcher der Absorption entgeht.

Berechnung der Menge Ferridacetat, welche durch Essigsäure in Eisenchloridlösungen gebildet wird.

Da die Lösung VIII  $h$  fast 26 Procent und Lösung VIII  $i$  fast 13 Procent freie Essigsäure ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) oder die äqui-

valente Salzsäure enthält und das Eisenchlorid wenig Neigung zur Bildung basischen Salzes hat, darf man nach vorstehenden Gleichungen I, II und V schließen <sup>1)</sup>, daß enthalten ist in

5,0 Mm. Lösung VIII *h*:  $\frac{1,6}{9,1} = 17,6$  Procent und in

18,5 Mm. Lösung VIII *i*:  $\frac{3,3}{9,1} = 36,3$  Procent

von der in 25,0 Mm. Lösung VI *f* enthaltenen Menge Ferridacetat, welche coloräquivalent ist mit 10,0 Mm. der Lösung X  $\frac{b+e}{2} + 9,1$  Mm. der Lösung II *b*.

25,0 Mm. VI *f* aber mit 0,0042 Atom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in 100 CC. geben die Atomconstante 0,105, danach die Ferridacetatmenge

in 18,5 Mm. VIII *i*  $= 0,105 \times \frac{36,3}{100} = 0,0371$  Atomconstante

u. in 5,0 Mm. VII *h*  $= 0,105 \times \frac{17,6}{100} = 0,0184$  Atomconstante.

Vergleicht man diese Größen mit den Ferridconstanten der Lösungen VIII *i* und *h*, z. B. ergeben sich folgende Verhältnisse:

In 100 CC. Lösung sind enthalten

bei VIII *i* 0,020 Atom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

„ VIII *h* 0,040 „ „ ;

Bei vollständiger Verwandlung des Eisens in Acetat würde die Atomconstante von

18,5 Mm. VIII *i* sein: 0,370

5,0 „ VIII *h* „ 0,200;

durch den Essigsäurezusatz ist also von dem vorhandenen Eisenoxyd in Ferridacetat übergeführt worden:

bei VIII *i*  $\frac{0,0371}{0,370} \times 100 = 10,03$  Procent

bei VIII *h*  $\frac{0,0184}{0,200} \times 100 = 9,04$  Procent.

Demnach wirkt Essigsäure 1 Zehntel stärker zersetzend auf die verdünntere Eisenchloridlösung VIII *i* als auf die doppelt so concentrirte VIII *h*.

1) Wenn das vorhandene Ferridacetat sich normal verhält.



Vergleich der Salzsäure mit der Schwefelsäure rücksichtlich ihrer Affinitätsenergie.

Nach Versuchen über die Einwirkung von Essigsäure auf Eisenammonalaun und Ferridsulphat, welche zum Theil schon veröffentlicht sind (Erdmann's Journal f. pract. Chem. Bd. CI, S. 193 ff.) berechnet sich, daß in einer Ferridsulphatlösung von ähnlicher Zusammensetzung als VIII; ungefähr 18 Procent des Eisengehaltes in Ferridacetat verwandelt werden, also beinahe noch einmal soviel als in der Chloridlösung, woraus geschlossen werden muß, daß bei mittlerer Temperatur in wässriger Lösung die Affinitätsenergie der Salzsäure fast das Doppelte von derjenigen der Schwefelsäure beträgt!

Man ist allerdings gewöhnt, die Schwefelsäure als die stärkste Mineralsäure anzusehen, aber wohl hauptsächlich nur deshalb, weil sie, wie man sich auszudrücken pflegt, die Salzsäure leicht aus deren Salzen austreibt! Allein das „Austreiben“ ist ein sehr trügerisches Kennzeichen, da man mit dem „Austreiben“ die Entwicklung gasförmiger Salzsäure meint, also auf eine mit Veränderung des Aggregatzustandes verknüpfte Reaction sich stützt. Dann muß man aber auch die Energie der Phosphorsäure über diejenige der Schwefelsäure und die Energie der Kieselsäure über diejenige der Phosphorsäure stellen, weil jede folgende Säure die vorhergehende austreibt, wenn die Tension der vorhergehenden durch Temperaturerhöhung hinreichend gesteigert worden ist.

Wie sich bei geringer Tension d. h. in wässrigen Lösungen bei niedriger Temperatur die Energie der Schwefelsäure zu derjenigen der Salzsäure verhält, weiß man bislang kaum; es ist mir wenigstens kein Experiment bekannt, welches sichern Aufschluß gäbe über die nähere Zusammensetzung einer wässrigen Lösung aus je einem Äquivalent Chlorkalium und Schwefelsäure.

Die Ansicht, daß bei mittlerer Temperatur Salzsäure stärker sey als Schwefelsäure, harmonirt mit der Erfahrung, daß die Auflösung fester Körper (ausgenommen in den

Fällen, wo schwerlösliche Verbindungen entstehen) in der Regel schneller durch Salzsäure als durch Schwefelsäure erfolgt; wie auch nach jüngst ausgeführten Versuchen Salzsäure die Umwandlung der Cellulose in Zucker, aber auch die Wiederzerstörung des Zuckers in Humussubstanzen mehr befördert als Schwefelsäure. Selbst der Unterschied, daß Salzsäure weniger geneigt ist zur Bildung basischer Salze als Schwefelsäure, läßt erstere als eine stärkere Säure erkennen.

Berechnung des Einflusses, welchen die Beschaffenheit einer Eisenchloridlösung auf den Chromatismus des Eisengehaltes ausübt.

Als Vorarbeit zur Lösung dieser Frage liegt uns zuvörderst ob, die Menge Eisenchlorid zu berechnen, welche in den essigsauren Lösungen VIII*h* und *i* enthalten sind. Die oben aufgeführten abgerundeten Gleichungen I, IV und VI lassen sich auch in folgender Gestalt aufstellen:

$$\text{I) } 10 \left( X \frac{b+c}{2} \right) = 25 \text{ (VI } f) - 9,1 \text{ (II } b)$$

$$\text{IV) } 18,5 \text{ (VIII } i) = 25 \text{ (VI } f) - 5,8 \text{ (II } b), \text{ und}$$

$$\text{VI) } 5 \text{ (VIII } h) = 25 \text{ (VI } f) - 7,5 \text{ (II } b).$$

Hieraus folgt, daß enthalten ist in

$$5,0 \text{ Mm. Lösung VIII } h : \frac{7,5}{9,1} = 82,4 \text{ Procent und in}$$

$$18,5 \text{ „ „ VIII } i : \frac{5,8}{9,1} = 63,7 \text{ „}$$

von der in 10 Mm. der Lösung  $X \frac{b+c}{2}$  enthaltenen Menge (färbenden) Eisenchlorids, welche durch 25 Mm. der Lösung VI*f* — 9,1 Mm. der Lösung II*b* ausgedrückt wird.

Um den letztgenannten Gehalt an Eisenchloridfarbe zu erreichen, muß man die Menge der Lösung

$$\text{VIII } h \text{ auf } 5 \left( \frac{100}{82,4} = 1,214 \right) = 6,07 \text{ Mm. und}$$

$$\text{VIII } i \text{ auf } 18,5 \left( \frac{100}{63,7} = 1,570 \right) = 29,05 \text{ „}$$

Flüssigkeitssäule erhöhen.

Denkt man sich sämmtlichen Eisengehalt der Lösungen VIII *h* und *i*, also auch die erwähnte Menge Ferridacetat, in Verbindung mit Salzsäure, so sind bezüglich der Eisenchloridfarbe äquivalent:

$$\begin{aligned}
 6,07 \left( \frac{100-9}{100} \right) &= 5,52 \text{ Mm. Lösung VIII } h, \\
 29,05 \left( \frac{100-10}{100} \right) &= 26,14 \text{ " " VIII } i \text{ und} \\
 10,00 \text{ " " } &X \frac{b+c}{2}.
 \end{aligned}$$

Hieran reihen sich als gleichfalls coloräquivalent nach dem 19. August 1868, A VI:

$$\begin{aligned}
 0,485 \text{ Mm. Eisenchloridlösung VIII,} \\
 145,4 \text{ " " VIII } a \text{ und} \\
 3,65 \text{ " " VIII } b.
 \end{aligned}$$

Um alle diese Lösungen mit den oben S. 136 mitgetheilten Mittelwerthen der Lösungen X *a* bis *e* vergleichbar zu machen, haben wir sie mit  $\frac{13,33}{10,00}$  zu multipliciren, was für sämmtliche Eisenchloridlösungen als coloräquivalente Schichten giebt:

0,647 Mm. Lösung VIII				bei einem Gehalt in 100 CC Lösung von	0,1217 Atom. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
193,9	"	"	" <i>a</i>		{	0,01217 " "
4,87	"	"	" <i>b</i>			" "
7,36	"	"	" <i>h</i>			" "
34,86	"	"	" <i>i</i>			" "
13,6	"	"	X <i>a</i>		{	0,0073 " "
13,3	"	"	" <i>b</i>			(beabsichtigt, in
19,3	"	"	" <i>c</i>			Wirklichkeit aber
8,3	"	"	" <i>d</i>			etwas weniger.)
13,35	"	"	" <i>e</i>			

Der flüchtigste Blick auf die Columne der coloräquivalenten Schichten und der Eisengehalte lehrt, daß die Färbung der Lösungen weit entfernt umgekehrt proportional der Verdünnung ist, daß sie also wesentlich von andern Umständen beeinflusst wird.

Die zunächst in Betracht zu ziehenden Unterschiede vorstehender Lösungen sind in den verschiedenen Zusätzen zu suchen, nämlich von Salzsäure, Essigsäure, Chlorammonium und Chlornatrium. In einer besonderen Tabelle erweitern wir die Aufstellung durch Angabe des Gehalts der Lösungen an genannten accessorischen Bestandtheilen einzeln und in Summa, sowie durch Hinzufügen der Ferrid-Atomconstanten, der specifischen Intensität und des Antheils von je einem Atom der Accessorien an der Intensität, jedoch mit Zusammenfassung der fast identischen Lösungen  $Xa$ ,  $b$  und  $e$  als  $X \frac{a+b+e}{3}$ .

Eisenchloridlösung		Atomgehalte in 100 CC. Eisenchloridlösung							Atom- con- stante	spec. In- tensität	spec. Intens. dividirt durch die Summe der Accessorien
Name	Schicht	Fe <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	H Cl	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>4</sub> N Cl	Na Cl	Summe der Accessorien				
VIII	0,647 Mm.	0,1217 At.	0,154 At.	.	.	.	0,154 At.	0,0786	12,7	82,5	
"	103,9	"	0,0154 "	.	.	.	0,0154 "	2,347	0,426	27,6	
"	4,87	"	0,01217 "	.	.	0,161 At.	0,479 "	0,059	17,0	35,6	
"	7,36	"	0,040 "	0,4181 At.	.	.	0,4289 "	0,294	3,40	8,35	
"	34,86	"	0,020 "	0,2085 "	.	.	0,2145 "	0,697	1,43	7,02	
X	$\frac{a+b+e}{3}$	"	0,191 "	.	0,250 At.	.	0,441 "	0,098	10,16	23,0	
"	19,3	"	0,0073 "	.	0,300 "	.	0,4093 "	0,141	7,09	17,3	
"	8,3	"	0,6446 "	.	.	.	0,6446 "	0,0605	16,5	25,6	

\*) Die Lösungen VIII  $h$  und  $i$  sind aus neutralem Eisenchlorid mit Essigsäurezusatz dargestellt worden. Da aus ihrem Chromatismus geschlossen worden ist, daß vom Eisenchloridgehalt der Lösung  
 VIII  $h$  9 Procent oder 0,0036 Atome und  
 VIII  $i$  10 " " 0,0020 "  
 in Ferridacetat verwandelt worden sind, so muß man auch annehmen, daß statt der in Lösung  
 VIII  $h$  eingetretenen  $3 \times 0,0036 = 0,0108$  Atome und  
 in VIII  $i$   $3 \times 0,0020 = 0,0060$  "  
 Essigsäure eine äquivalente Menge Salzsäure in Freiheit gesetzt worden ist — daher in der Tabelle die bezeichneten Mengen freier Salzsäure mit unveränderter Summe der freien (Salz- und Essig-) Säure.

Unter den Eisenchloridlösungen der Tabelle finden sich nur 2 Lösungen, die aus zwei anderen durch einfache Verdünnung mit Wasser entstanden sind, nämlich

VIIIa durch Verdünnung von VIII auf das 10fache Vol.,  
u. VIIIi „ „ „ VIIIh „ „ 2 „ „ .

Die spezifische Intensität ist gefallen  
durch 10fache Verdünnung von 12,7 auf  $0,426 = 1 : \frac{1}{30}$ ;

„ 2 „ „ „ 3,40 „ 1,43  $= 1 : \frac{1}{2,38}$ .

Die Abnahme der wirklichen Intensität ist 10, resp. 2 mal größer, also wie  $1 : \frac{1}{300}$  und  $1 : \frac{1}{4,76}$ .

Diese Beobachtungen sind weder zahlreich noch genau genug, um die Ableitung eines Gesetzes für die Abhängigkeit der Intensität von der Verdünnung zu gestatten; die Nothwendigkeit späterer Interpolationen verlangt aber einen Ausdruck für die Intensitätsabnahme und wir wählen als solchen die Formel

$$J = \frac{1}{V^{\frac{1}{3}}},$$

worin  $J$  bedeutet die spezifische Intensität und  $V$  bedeutet den Verdünnungsgrad.

In Worte übersetzt lautet die Formel: die spezifischen Intensitäten der Eisenchloridlösungen verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Würfeln der Verdünnungsgrade

Nach dieser Formel findet man die spezifische Intensität

$$\text{für 10fache Verdünnung} = \frac{1}{31,6}, \text{ statt } \frac{1}{30,0},$$

$$\text{„ 2 „ „ „} = \frac{1}{2,8}, \text{ statt } \frac{1}{2,38},$$

also etwas kleiner als nach der directen Beobachtung, doch immerhin sehr annähernd, wenn man das später zu behandelnde Verhalten der Essigsäure in VIIIi berücksichtigt.

Die chemischen Unterschiede gegen die übrigen Lösungen und diese unter einander bestehen in verschie-



denen Zusätzen von Alkalichlorüren, Salz- und Essigsäure. Wir betrachten zunächst den Einfluss des Chlorammonium auf die spezifische Intensität des Eisenchlorids.

Lösung *Xc* unterscheidet sich von *VIIIa* durch größere Verdünnung im Verhältniß von 1 : 1,667 und durch Zusatz von 0,40 Atomen Salmiak auf 100 CC. Lösung. Mit Benutzung obiger Formel würde ihre spezifische Intensität ohne Salmiak seyn  $\frac{1}{2,17}$  mal derjenigen von *VIIIa* oder  $0,46 \times 0,426 = 0,20$ . Diese von der beobachteten 7,09 abgezogen giebt  $7,09 - 0,20 = 6,89$  für 0,40 Atome Salmiak  
oder 17,2 „ 1,00 „ „ „

Der Einfluss der Salzsäure auf die spezifische Intensität läßt sich in ähnlicher Weise nach *VIIIa* und *Xd* ableiten als 25,6 für 1,00 Atome Salzsäure; demnach wirkt Salzsäure beinahe  $1\frac{1}{2}$  mal stärker als Salmiak.

Der Einfluss des gleichzeitigen Zusatzes von Salmiak und Salzsäure nach den Lösungen *Xa*, *b* und *c* stellt sich merkwürdiger Weise bedeutend höher heraus als die Summe der Einzelwirkungen und zwar im Verhältniß von 1,133 : 1,000.

Der Einfluss des gleichzeitigen Zusatzes von Salzsäure und Chlornatrium läßt sich nach *VIIIa* aus *VIIIb* berechnen. Ohne Zusatz müßten beide Lösungen gleich intensiv seyn; also ist die Intensitätsdifferenz durch den Zusatz bedingt. Selbst wenn man die Wirkung der Salzsäure in Verbindung mit Chlornatrium so hoch wie in Verbindung mit Salmiak annimmt, nämlich 1,133 mal der Einzelwirkung = 29,0, so stellt sich dennoch die Wirkung des Chlornatrium neben Salzsäure auf 48,4, demnach  $1\frac{2}{3}$  mal so hoch heraus als die der Salzsäure neben Salmiak.

Um den Einfluss der Essigsäure auf die Intensität des Eisenchlorids in *VIIIh* und *i* zu berechnen, können wir von *VIII* und von *VIIIa* ausgehen. Wir ziehen letztere vor, weil wegen instrumenteller Fehler-

quellen die Intensität der Lösung VIII (mit nur 0,485 Mm. beobachteter Flüssigkeitssäule) weniger sicher bestimmt ist. Nach VIIIa sollte die specifische Intensität seyn

$$\begin{array}{lcl} \text{von VIIIh mit 3,287} & \left. \begin{array}{l} \text{facher} \\ \text{Concen-} \\ \text{tration} \end{array} \right\} & = 0,426 \sqrt{3,287^3} = 2,538, \\ \text{VIIIi „ 1,643} & & = 0,426 \sqrt{1,643^3} = 0,897. \end{array}$$

Nach Abzug dieser berechneten Intensitäten von den gefundenen verbleibt

$$\text{bei VIIIh: } 3,40 - 2,538 = 0,862$$

$$\text{„ VIIIi: } 1,43 - 0,897 = 0,533$$

für die durch Essigsäure bewirkte specifische Intensität. An dieser Wirkung theilhaftig sich jedoch nicht der gesamte Essigsäuregehalt der Lösungen. Die oben nach VIIIa berechneten Intensitäten gelten nämlich nur für Eisenchloridlösungen mit 1,27 Atome H Cl auf je 1 Fe, Cl<sub>3</sub>. Um dieses Verhältniß herzustellen, müssen

in VIIIh mit 0,040 Atome Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>: 0,051 Atome Säure,

in VIIIi „ 0,020 „ „ : 0,026 „ „

von der Gesamtsäure, mit Verwendung der (unzureichenden) Salzsäure in erster Linie, abgezogen werden; als überschüssige freie Essigsäure verbleiben demnach

$$\text{in VIIIh: } 0,4289 - 0,051 = 0,378 \text{ Atome,}$$

$$\text{in VIIIi: } 0,2145 - 0,026 = 0,189 \text{ „ „}$$

woraus die Intensitätssteigerung durch 1 Atom Essigsäure sich berechnet:

$$\text{für VIIIh zu } \frac{0,862}{0,378} = 2,28$$

$$\text{„ VIIIi „ } \frac{0,533}{0,189} = 2,81$$

oder im Mittel beider Lösungen zu 2,55 d. i. fast genau 1 Zehntel der Wirkung der Salzsäure.

Dieses Resultat wird dadurch höchst bemerkenswerth, daß, wie oben gezeigt worden ist, 10 bis 11 Atome Essigsäure, 1 Atom Salzsäure aus Eisenchlorid auszutreiben vermögen und daß auch hier die Wirkung der Essigsäure mit der Concentration der Lösungen zusammenhängend, kräftiger sich äußert in der verdünnteren Lösung VIIIi

als in der doppelt so concentrirten VIIIh. Wenn das ein Zufall wäre, so wäre es in der That ein wunderbarer!

Wir haben bis jetzt den Chromatismus der Eisenchloridlösungen nur nach den Beobachtungen von und nach dem 2. Juni 1868 betrachtet; es liegt aber auch eine Versuchsreihe vom 5. October 1866 vor, mit sehr bedeutenden Abweichungen in den Resultaten. Der Grund hiervon kann nur in zwei Umständen gesucht werden nämlich in Temperatur- und Alterunterschied der betreffenden Lösungen.

Einfluß der Temperatur auf den Chromatismus des Eisenchlorids.

Mit Ueberrechnung nicht nur der Lösungssäule  $Xb$  auf den  $\frac{1}{1,067}$  kleineren Eisengehalt der Lösung  $Xe$  (vergl. S. 136) sondern sämtlicher Beobachtungen auf diejenigen vom 2. Juni nach Lösung  $Xa$  sind am 5. October 1866 folgende Flüssigkeitssäulen coloräquivalent gewesen:

$Xa$	$Xb$	$Xc$	$Xd$	$Xe$
13,5 Mm.	11,9 Mm.	17,54 Mm.	7,42 Mm.	11,0 Mm.

Unter diesen sind zunächst vergleichbar  $Xb$  und  $Xe$ . Ganz gleich dargestellt unterscheiden sie sich nur dadurch, daß  $Xb$  (wie auch  $Xc$  und  $d$ ) unmittelbar nach der Darstellung auf die Zimmertemperatur abgekühlt worden war,  $Xe$  aber bis zur Beobachtung warm gehalten wurde. Leider hat die Temperatur während der Beobachtung weder hoch noch constant gehalten werden können; wir müssen uns darum begnügen zu sagen, daß die ungefähr  $40^\circ$  warme Lösung  $Xe$  1,08 mal intensiver gewesen ist als die auf ungefähr  $17^\circ$  abgekühlte  $Xb$ , sowie daß der Intensitätsunterschied bei ungefähr  $50^\circ$  noch größer gewesen ist. Da die Intensität Anfangs 1,20 mal höher als am Ende, demnach  $1,20 \times 1,08 = 1,30$  mal höher als von  $Xb$  war.

Einfluß des Alters auf den Chromatismus der Eisenchloridlösungen.

Ein Vergleich der Intensitäten der Lösungen *Xb*, *c* und *d* mit derjenigen der *Xa* lehrt ferner, daß der Intensitätssteigernde Einfluß der Erwärmung die nachfolgende Abkühlung überdauert.

Beim Erhitzen der Lösung *X* wurde, entsprechend der Lösung *Xe*, die Intensität unverkennbar gesteigert; bei der darauf folgenden Abkühlung, welche theils durch Verdünnung mit Reagentien von gewöhnlicher Temperatur, theils durch Einstellen der Lösungen *Xb*, *c* und *d* in kaltes Wasser erzielt wurde, auf die ursprüngliche Temperatur ging indess die Intensität nicht sogleich, sondern ziemlich langsam auf den früheren Grad zurück. Ich wußte sonst nicht zu erklären, warum am Tage der Bereitung Lösung *Xb* hätte intensiver seyn sollen als *Xa* und warum beide Lösungen, nebst No. *Xe* 1½ Jahr später wieder gleiche Intensität zeigen konnten.

Da die, ohne jedwede Erwärmung dargestellte Lösung *Xa* eine specifische Intensität besitzt, welche nur wenig hinter derjenigen der Mutterlösung VIII, nämlich im Verhältniß von 12,7 : 10,2 zurücksteht, so hat sich deren Färbung wahrscheinlich während der Aufbewahrung kaum merkbar verändert, wir haben darum die Lösung *Xa* als Maafsstab benutzt, nach welchem die Intensitäten der übrigen Lösungen vom 5. October 1866 auf den 2. Juni 1868 überrechnet werden konnten. Stellen wir die so reducirten Intensitäten vom 6. October neben diejenigen vom 2. Juni, nämlich:

<i>Xa</i>	<i>Xb</i>	<i>Xc</i>	<i>Xd</i>	<i>Xe</i>	Zeit
13,5 Mm.	11,9 Mm.	17,54 Mm.	7,42 Mm.	11,0 Mm.	den 6. October 1866
13,5 "	13,4 "	19,3 "	8,3 "	13,3 "	den 2. Juni 1868

so finden wir, daß die Lösungen *Xb*, *c* und *d* noch 2 bis 3 Stunden nach der Darstellung aus erhitztem Eisenchlorid 1,112mal intensiver waren, als 1½ Jahr später, und zwar nach gleichem gegenseitigen Verhältniß, denn die

Flüssigkeitssäulen vom 6. October geben multiplicirt mit 1,112:

für $Xb$	$Xc$	und $Xd$
13,24 Mm.	19,51 Mm.	und 8,25 Mm.

Wir können nach den vorliegenden Untersuchungen uns nicht weiter in den Einfluss der Zeit auf die Intensität vertiefen; wir werden auf diesen Punkt bei der Chromometrie des Platinchlorids zurückkommen. Hier nur noch die Bemerkung, dass bei hierauf bezüglichen Specialuntersuchungen auf Einhaltung einer bestimmten Temperatur wohl zu achten ist, dass aber in unsern vorliegenden Versuchen Temperaturschwankungen von wenigstens  $10^{\circ}$  stattgefunden haben, wegen der grossen Hitze des vergangenen Sommers.

Die chemische Ursache der chromatischen Veränderlichkeit der Eisenchloridlösungen und die Intensität des reinen Eisenchlorids.

Wir haben erfahren, dass die specifische Intensität einer Eisenchloridlösung um so geringer wird, je mehr letztere mit Wasser verdünnt wird, ohne dass die Farbenqualität sich wesentlich ändert. Bei anderen gefärbten Chloriden z. B. des Kupfers, Kobalts und Nickels wirkt Verdünnung mit Wasser so, dass die Chloridfarbe in die Farbe des Sulphats oder Nitrats übergeht. Da die von basischen Verbindungen freien Lösungen des Ferrid-Sulphats und Nitrats farblos sind, so lässt sich das chromatische Verhalten der Eisenchloridlösungen auch nach Art desjenigen der genannten andern Metalle ausdrücken und man könnte die Abnahme der specifischen Intensität bei zunehmender Verdünnung so auffassen, dass das intensiv gelbe wasserfreie Eisenchlorid allmählig in farbloses salzsaures Eisenoxyd übergeht.

Hinsichtlich der Intensitätssteigerung durch Zusätze müsste man sich denken, dass Salzsäure die Berührungspunkte zwischen Eisen und Chlor vermehrt, dass Salmiak und Chlornatrium aber mit Eisenchlorid zu intensiv ge-



färbten und zugleich beständigen Chlorsalzen sich vereinigen, nach Art des Platinchlorids.

Die Wirkung der Essigsäure wird so zu erklären seyn, daß mit diesem Zusatz nicht nur die Menge der mit stärkerer Anziehungskraft für Eisenoxyd begabten Säuren vermehrt, sondern zugleich die Menge des amphoteren Wassers vermindert wird.

Die Intensität des unzersetzten Eisenchlorids ist zur Zeit noch unbekannt. Ich habe versucht, sie in einer Lösung von trocknen (nur Krystallwasser enthaltenden) Eisenchlorid in absolutem Alkohol zu bestimmen, allein, nach dem Verhalten des krystallisirten Kupferchlorids in absolutem Alkohol zu schließen, wirkt Alkohol ähnlich verändernd auf die Chloride als Wasser. Der sicherste Weg zum Ziele wird seyn, den Chromatismus des sublimirten Eisenchlorids in einer von den Elementen des Wassers freien Lösung zu studiren, z. B. in Zinnchlorid usw. Vielleicht läßt sich auch algebraisch die Intensität des reinen Eisenchlorids ableiten aus zahlreichen Beobachtungen über die Intensitätssteigerung der Eisenchloridlösungen durch Salzsäure, Chlornatrium usw., jedes für sich in verschiedenen Proportionen angewendet.

## V. *Ueber Temperatur und Temperaturmaafs; von G. Recknagel.*

1. Die Schwierigkeiten, welche sich der Erklärung des Begriffes Temperatur oder des ihm substituirt „Intensität der Wärme“ entgegenstellen, können durch die Erfolge, welche man mit der Auffassung der Wärme als lebendiger Kraft einer stationären Bewegung erzielt, für soweit beseitigt gelten, daß für denselben Stoff die Temperatur als etwas der lebendigen Kraft der in der Masseneinheit des Stoffes vor sich gehenden Wärme-

bewegung Proportionales erklärt werden darf. Gehen wir von einem Stoffe zum andern über, so bleibt uns allerdings ein Kriterium, nach welchem wir die Frage entscheiden, ob zwei Körper gleiche Temperatur haben oder nicht: Wir sagen nämlich von zwei Körpern, sie haben gleiche Temperatur, wenn sie in unmittelbarer gegenseitiger Nähe keine Wärmewirkung auf einander ausüben. Indem wir aber dieses Kriterium anwenden, erkennen wir, daß wir nicht berechtigt sind allgemein anzunehmen, daß Körper von gleicher Temperatur gleiche lebendige Kraft der Wärmebewegung in der Masseneinheit besitzen, denn wir erfahren, daß von verschiedenen Stoffen gleiche Massen, welche vorher gleiche Temperatur hatten, durch Mittheilung gleicher Wärmemengen in Zustände übergeführt werden, in welchen sie sich nicht mehr gegenseitig neutral verhalten, kurz daß durch Zufuhr gleicher Wärmemengen in gleichen Massen verschiedener Stoffe ungleiche Temperatur-Erhöhungen hervorgebracht werden.

Diese Erfahrung hat zur Einführung des Begriffes der specifischen Wärme oder der Wärmecapacität geführt.

Es ist damit die Eigenschaft verschiedener Stoffe bezeichnet zur Ueberführung von einer ihnen gemeinschaftlichen Anfangstemperatur in eine andere ihnen gemeinschaftliche Endtemperatur für gleiche Massen verschiedene Wärmemengen zu bedürfen<sup>1)</sup>. Wenn man nach der Ursache der verschiedenen Wärmecapacität der Stoffe fragt, so wird man zuerst den gesammten Wärmearaufwand, der bei

1) Bezeichnet man mit  $A$  die Weifse (*Albedo*) einer matten Fläche, so bildet  $A$  den Coefficienten der Beleuchtung, durch welchen man von dieser auf die durch die Beleuchtung erzeugte Helligkeit der Fläche übergeht. Mit dieser Gröfse steht der reciproke Werth der Wärmecapacität in vollständiger Analogie. Dieser reciproke Werth der  $W$ , die „specifische Erwärmungsfähigkeit“ gibt die durch Zuführung der Wärmeeinheit in der Masseneinheit bewirkte Temperaturerhöhung, und dem Dulong'schen Gesetze die merkwürdige Fassung: Die specifische Erwärmungsfähigkeit eines Stoffes ist seinem Atomgewicht proportional. Dieser Begriff scheint mir vor dem der Wärmecapacität den Vorzug unmittelbarer Verständlichkeit zu haben.

verschiedenen Stoffen zum Zwecke einer bestimmten Temperaturerhöhung zu machen ist, für jeden Stoff in zwei Summanden zerlegen müssen, von welchen der eine zu (äufserer und innerer) Arbeit verbraucht wird, während der andere als lebendige Kraft in den Körper übergeht und schliesslich als solche darin vorhanden ist.

Den letzteren Summanden, bezogen auf eine für alle Körper gemeinschaftliche Einheit, hat man die wahre Wärmecapacität genannt, und diese ist es, welche allein unmittelbar für den Begriff der Temperatur und Temperaturerhöhung in Betracht kommt. Den Schwierigkeiten, welche die Ausscheidung im Allgemeinen darbietet, ist es wohl hauptsächlich zuzuschreiben, daß die Versuche für die Eigenschaft der wahren Wärmecapacität eine Erklärung zu geben bisher noch zu keinem befriedigenden Resultate geführt haben.

Es läßt sich indessen trotz dieser Lücke die Frage nach dem rationellen Temperaturmaße soweit führen, daß ein Einblick in die Voraussetzungen gewonnen wird, welche bei Anwendung der gebräuchlichen Thermometerscalen gemacht werden.

2. Die Erklärung der Temperatur  $T$ , welche ein Körper in einem bestimmten Momente besitzt, ist gegeben durch die Gleichung

$$c T = \sum \left( \frac{1}{2} u u^2 \right)$$

wobei  $c$  die wahre Wärmecapacität des Stoffes,  $\frac{1}{2} u u^2$  die lebendige Kraft eines Massentheilchens bezeichnet, welches an der Wärmebewegung theilnimmt, und die Summation über alle in der Masseneinheit vorhandenen Theilchen auszudehnen ist, so also, daß  $\sum(u) = 1$  ist, wenn die Wärmebewegung nur von ponderablen Massen ausgeführt wird <sup>1)</sup>.

1) Clausius sagt in seiner Abhandlung „Ueber Zurückführung des zweiten Hauptsatzes . . .“ Pogg. Ann. Bd. 142, S. 458: Wir wollen nun für die Bewegung, welche wir Wärme nennen, die Voraussetzung machen, das Gleichgewicht bilde sich immer in der Weise, daß zwischen den lebendigen Kräften der verschiedenen Punkte ein festes Verhältniß bestehe, welches sich bei jeder vorkommenden Aende-



Spannungscoefficient des Gases genannt wird und in der Celsius'schen Scala, mit der Temperatur des schmelzenden Schnees als Ausgangspunkt, den Werth 0,003668 hat <sup>1)</sup>,  $w$  endlich ist eine constante Wärmemenge, als deren Vielfaches das jeweilige  $c (T - T_0)$  aufzufassen ist.

Um keinen Zweifel über die Bedeutung der im Folgenden gebrauchten Ausdrucksweise Raum zu lassen, mag noch Folgendes vorausgeschickt werden. Wird von einem Körper gesagt, er habe eine Temperatur von  $0^\circ \text{C.}$ , so ist damit gemeint, daß er sich dem schmelzenden Schnee gegenüber neutral verhält, d. h. weder Wärme von ihm aufnimmt noch solche an ihn abgibt. Ferner wird von Luft, welche bei  $0^\circ \text{C.}$  die Expansivkraft  $p_0 = 760 \text{ Mm.}$ , zur Zeit aber die Expansivkraft  $p$ , besitzt, gesagt, sie habe eine Temperatur von  $t^\circ \text{C.}$ , wenn

$$\frac{p - p_0}{0,003668 p_0} = t$$

ist; und endlich von einem anderen Körper, er habe die Temperatur von  $t^\circ \text{C.}$ , wenn er sich der eben beschriebenen Luft gegenüber neutral verhält.

3. Da die in der Luft enthaltene Wärme lebendige Kraft ist, die Expansivkraft aber eine statische Wirkung, deren Zunahme als Maß für die lebendige Kraft in Betracht kommen soll, so ist vor allem eine Gleichung nöthig, welche die lebendige Kraft eines System stationärer Bewegungen mit der durch sie hervorgebrachten statischen Wirkung in Beziehung bringt.

Eine solche Gleichung verdanken wir Clausius <sup>2)</sup>: „Die mittlere lebendige Kraft eines Systems von stationären Bewegungen beliebiger Art ist gleich seinem Virial.“

1) Es ist dieses der Werth, den Magnus Pogg. Ann. Bd. 55 S. 25 als Mittel aus seinen sämtlichen Versuchen gibt und welchen auch Regnault als Mittel aus den 12 Versuchen seiner 3. Versuchsreihe (*Mem. de l'Ac.* Bd. 21 S. 51) findet. Dieselbe Zahl ergab sich mir als Mittelwerth aus vier im Jahre 1863 angestellten und Pogg. Ann. Bd. 123 S. 115 mitgetheilten Versuchen. Die Annahme 0,003665 beruht auf mehrfachen Mißverständnissen.

2) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 141 S. 124.



Das Virial ist durch den Ausdruck

$$-\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$$

definirt, wobei  $X, Y, Z$  die rechtwinkeligen Componenten der auf den materiellen Punkt  $(x, y, z)$  wirkenden resultirenden Kraft sind, und die Summation über alle materiellen Punkte auszudehnen ist.

Clausius zerlegt das Virial in zwei Summanden: das äussere Virial, welches aus Kräften gebildet ist, die von aussen auf den Körper einwirken, und das innere Virial, dessen Kräfte von den elementaren Körperbestandtheilen selbst ausgehen, und gibt für den Fall, daß von allen Seiten ein auf der Oberfläche normaler Druck von der Grösse  $p$  die Flächeneinheit drückt, für das äussere Virial den Ausdruck  $\frac{3}{2} p v$ .

Dieses Resultat, welches im Folgenden eine wichtige Verwendung findet, will ich der Vollständigkeit wegen hier beweisen, was Clausius wohl mit Rücksicht auf die Einfachheit des Beweises a. a. O. unterlassen hat.

Ist die normal auf das Flächenelement  $df$  mit den rechtwinkeligen Coordinaten  $x, y, z$  drückende resultirende äussere Kraft  $p df$ , so sind, wenn die Normale mit den Axen der  $x, y, z$  beziehungsweise die Winkel  $\alpha, \beta, \gamma$  bildet, die Componenten

$$X = p df \cos \alpha, Y = p df \cos \beta, Z = p df \cos \gamma.$$

Man kann sich nun die Zerlegung der Oberfläche in Elemente dadurch gemacht denken, daß man den Körper auf die  $xy$ -Ebene projecirt, seine Projection in Elemente zerlegt, und über jedem derselben ein senkrechtes Prisma errichtet, welches, da es sich um eine geschlossene Fläche handelt, die Oberfläche des Körpers zweimal (im Allgemeinen eine gerade Anzahl mal) durchdringt und dabei die Flächenelemente  $df$  und  $df'$  mit den Neigungswinkeln  $\gamma$  und  $\gamma'$  ausschneidet, so daß der absoluten Grösse nach

$$df \cos \gamma = df' \cos \gamma' = dx dy$$

und auch

$$p df \cos \gamma = p df' \cos \gamma'$$

oder

$$Z = Z'.$$

Bildet man nun die auf die  $z$  = Componenten bezüglichen beiden Elemente  $- Zz$  und  $- Z'z'$  des Virials, so sind die Kräfte  $Z$  und  $Z'$  der Gröfse nach gleich, dem Vorzeichen nach verschieden, und die Summe dieser beiden Elemente wird

$$Z(z - z') = p(z - z') dx dy.$$

Somit ist das Virial bezüglich der  $z$ -Componenten

$$-\frac{1}{2} \Sigma (Zz) = \frac{1}{2} p \Sigma [(z - z') dx dy],$$

und da  $\Sigma [(z - z') dx dy]$  dem Volumen ( $v$ ) des Körpers gleich ist, so wird

$$-\frac{1}{2} \Sigma (Zz) = \frac{1}{2} p v.$$

Wiederholt man die Betrachtung bezüglich der  $x$  und  $y$ -Componenten, so erhält man

$$-\frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz) = \frac{3}{2} p v.$$

Demgemäfs kann man für die Masseneinheit Luft von der Temperatur  $T$  die Gleichung des Gleichgewichts anschreiben in der Form

$$cT = \frac{3}{2} p v + J \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2$$

wobei  $J$  das innere Virial bezeichnen soll <sup>1)</sup>.

- 1) Clausius hat schon früher (Pogg. Ann. Bd. 100) nachgewiesen, dafs die lebendige Kraft einer im Innern eines begränzten Raumes mit constanter Geschwindigkeit vor sich gehenden Bewegung unzähliger vollkommen elastischer Kugeln dem Ausdrücke  $\frac{1}{2} p v$  gleich ist, wobei unter  $p$  die Intensität des durch das Anprallen an die Wände hervorgebrachten Druckes nach aufsen verstanden ist. Eine Bewegung, welche abgesehen von der Zeit, in welcher sie auf die Wände einwirkt, gleichförmig und geradlinig ist, kann offenbar nur ein äufseres Virial haben, und deshalb ist es möglich, jede Wirkung nach aufsen, welche sich durch einen Druck auf die Oberfläche kund gibt, durch eine im Innern vor sich gehende gleichförmige und geradlinige Bewegung zu erklären, wenn man dieser Bewegung nur die entsprechende Geschwindigkeit zuschreibt. Im Gegensatz hiezu hat eine Rotation nur ein inneres Virial, während einer oscillirenden Bewegung, deren Amplitude gröfser ist als der Abstand der Hemmungen, äufseres und inneres Virial zukommt. Der allgemeine Satz vom Virial setzt uns in den Stand zu rechnen, ohne dafs eine besondere Voraussetzung über die Art der Wärmebewegung gemacht wird, und kann deshalb zu Aufschlüssen über diese Bewegung selbst führen.

Für Temperaturerhöhung bei constantem Volumen folgt daraus sofort

$$c(T - T_0) = \frac{3}{2} v_0 (p_r - p_0) + (J_r - J_0) \quad . \quad 3.$$

Da sich nun  $\frac{3}{2} v_0 (p_r - p_0)$ , der Zuwachs des äußeren Virials, in der Form

$$\frac{3}{2} \propto p_0 v_0 \cdot \frac{p_r - p_0}{\propto p_0}$$

schreiben läßt, so hängt die Richtigkeit der Gleichung I davon ab, daß  $J_r - J_0$ , die Zunahme des inneren Virials, der Zunahme des äußeren proportional ist.

Man hat somit eine Bedingung für die Berechtigung des Temperaturmaßes, kann aber bei derselben deshalb nicht stehen bleiben, weil man sich über die Wahrscheinlichkeit ihrer Erfüllung ohne Weiteres keine Rechenschaft geben kann. Denn die innern Kräfte, von welchen  $J$  abhängt, sind uns unbekannt, und allgemein ist die Bedingung, daß das innere Virial einer stationären Bewegung dem äußeren proportional seyn müsse, sicher nicht erfüllt, wie man sich leicht überzeugt, wenn man z. B. das äußere und innere Virial einer zwischen zwei parallelen Wänden vor sich gehenden oscillirenden Bewegung herstellt. Wenn man also die Frage weiter fördern will, so ist man darauf angewiesen, etwas hierher Verwendbares über die Natur der inneren Kräfte, von denen  $J$  abhängt, zu ermitteln, und dieses gelingt einigermaßen, wenn man die bei Temperaturerhöhungen zuzuführende Wärme mit den von ihr hervorgebrachten Wirkungen vergleicht.

4. Die linke Seite der Gleichung 3 stellt denjenigen Theil der (bei constantem Volumen) zugeführten Wärme dar, welcher schließlic bei der Temperatur  $T$  noch im Gase enthalten ist. Da sich dieser Theil dem Experimente entzieht, so ist man, um ihn von dem anderen Theile, der inneren Arbeit, zu trennen, lediglich auf die Speculation angewiesen, und diese begnügt sich bisher mit der Annahme, daß in einem „vollkommen“ oder „ideellen“ Gase innere Arbeit überhaupt nicht geleistet werde, und daß wenigstens die permanenten Gase dem „vollkommenen“ so

nahe stehen, daß man auch bei ihnen von der inneren Arbeit absehen dürfe. Man stützt diese Annahme auf die Vorstellung, daß im gasförmigen Zustande die Massentheilchen schon so weit von einander abstehen, daß die Kräfte, durch welche in festen und flüssigen Körpern innere Arbeit veranlaßt wird, im Gase nur noch eine sehr untergeordnete Wirkung äußern, und daß auch diese durch Verdünnung des Gases noch beliebig vermindert werden könne. Darin liegt offenbar die Voraussetzung, daß die inneren Kräfte, um deren Ueberwindung es sich handeln könnte, von Molekül zu Molekül, d. h. zwischen denjenigen abgegränzten Massencomplexen thätig sind, welche bei Ausdehnung des Gases ihre mittlere Entfernung vergrößern, und daß diese inneren Kräfte Functionen der mittleren Molecularabstand sind, welche bei Vergrößerung dieser Distanz abnehmen. Eine nahe liegende Consequenz dieser Voraussetzung ist die, daß für Erwärmung bei constantem Volumen innere Arbeit unabhängig von der größeren oder geringeren Vollkommenheit des Gases überhaupt nicht in Betracht zu ziehen wäre.

Es ist unzweifelhaft, daß man mit dieser Annahme über die Schwierigkeiten, welche in Herstellung der Grundlagen der Thermometrie liegen, glücklich hinweg kommt. Denn nimmt man an, die dem Gase bei constantem Volumen zugeführte Wärme sey schließlich ganz als lebendige Kraft in demselben enthalten, so wird dadurch die Frage, ob man mit den Spannungszunahmen der Luft Zuwächse an lebendiger Kraft mißt, auf eine experimentell zugängliche zurückgeführt, nämlich auf diese: Verhalten sich die Wärmemengen  $\Delta w$  und  $\Delta w'$ , welche man einer bestimmten Luftmasse bei constantem Volumen zuführen muß, damit dadurch die Expansivkraft die Zunahmen  $\Delta p$  und  $\Delta p'$  erfährt, wie diese Spannungszunahmen oder nicht?

Diese Frage ist durch die Versuche von Regnault und Kundt einer günstigen Entscheidung schon ziemlich nahe gebracht.

Aber die Annahme, welche diesen guten Dienst leistet,

ist, für sich betrachtet, nicht so frei von Einwürfen, daß man unbesorgt eine Disciplin von der Bedeutung der Thermometrie auf solcher Grundlage aufbauen dürfte. Sie scheint mir vielmehr schon damals eine heftige Erschütterung erlitten zu haben, als Clausius durch seine auf Grundlage der Krönig'schen Gastheorie durchgeführte Rechnung gefunden hat, daß nicht die ganze dem Gase zugeführte Wärme sich als Wirkung nach außen manifestirt, und deshalb zur Erklärung des Restes innere stationäre Bewegungen in Anspruch nehmen mußte. Nimmt man nun mit Clausius an, das Molekül sey in einer Rotation begriffen (wobei die Bestandtheile Kreise beschreiben), so muß bei Temperaturerhöhung mit der Rotationsgeschwindigkeit auch die Centripetalkraft wachsen, und ist diese durch eine Kraft repräsentirt, deren Gröfse durch die Entfernung des Bestandtheils von irgend einer Gleichgewichtslage bestimmt wird, so muß sich während der Temperaturerhöhung diese Entfernung ändern, und es wird das Theilchen nach Herstellung des neuen dynamischen Gleichgewichts seinen Kreis mit anderem Durchmesser beschreiben wie zuvor. Die Ueberführung aus der alten in die neue Entfernung wird aber im Allgemeinen nicht ohne Arbeitsleistung geschehen<sup>1)</sup>. Auch der Umstand, daß chemisch zusammengesetzte Gase durch Temperaturerhöhung allein zerlegt werden können, spricht für eine unter allen Umständen vor sich gehende Ansammlung innerer Spannkraft (potenzieller Energie).

Aus solchen Erwägungen scheint es passend, bei den folgenden Rechnungen, welche ohne eine besondere Voraussetzung über die Art der Wärmebewegung durchgeführt werden, die conventionelle Annahme, daß bei Erwärmung von permanenten Gasen innere Arbeit nicht geleistet werde, aufzugeben, und demnach bei Austheilung

1) Man überzeugt sich, daß die (innere) Arbeit nur in dem Falle verschwindet, daß die Bahnlänge der Atome bei Beschleunigung der Rotation constant bleibt, daß man es also mit einem absolut starren Massencomplexe zu thun hat.



der zugeführten Wärme auch für diese Art von Arbeit einen Posten offen zu halten.

5. Denken wir uns nun zunächst, es werde ein Kilogramm Luft von der Temperatur des schmelzenden Schnees ( $0^{\circ}\text{C.}$ ) unter dem constanten Drucke einer Atmosphäre (760 Mm. Quecksilber) bis zur Temperatur des gesättigten Wasserdampfes von eben dieser Expansivkraft ( $100^{\circ}\text{C.}$ ) erwärmt, so kann die zugeführte Wärme sich nur auf äufsere Arbeit, innere Arbeit, äufseres Virial und inneres Virial vertheilen.

Nimmt man als Maß für Wärmemengen, wie üblich, diejenige Wärme, welche einem Kilogramm Wasser von  $0^{\circ}\text{C.}$  (bei dem Drucke einer Atmosphäre) zugeführt werden muß, damit dasselbe die Temperatur von  $1^{\circ}\text{C.}$  erhält, so ist nach Regnault's <sup>1)</sup> Versuchen die für Durchführung des ganzen Prozesses nöthige Wärmemenge 23,77 oder in mechanischem Maße, wenn das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit zu 424  $mk$  angenommen wird:

$$424 \cdot 23,77 = 10079 \text{ } mk.$$

Die Ausdehnung ist  $tr_{100} - v_0 = 0,3670_6 v_0$  <sup>2)</sup>,  $v_0 = 0,7734$  Cubikmeter,  $p_0 = p_{100} = 10333$  Kilogramm auf das Quadratmeter, daher die äufsere Arbeit

$$p_0 (v_{100} - v_0) = 2932 \text{ } mk.$$

Zieht man diese von der zugeführten Wärme ab, so bleiben 7147  $mk$ , von welchen auf den Zuwachs des äufseren Virials verwendet werden

$$\frac{3}{2} p_0 (v_{100} - v_0) = \frac{3}{2} p_0 v_0 \cdot 0,36706 = 4400 \text{ } mk.$$

Somit bleiben noch

$$2747 \text{ } mk$$

als Rest, von welchem derjenige Theil, der nicht zu innerer Arbeit verbraucht worden ist, als Zuwachs des inneren Virials aufzufassen ist. Dieses Rechnungsergebnis beweist unmittelbar, daß im Innern des Gases

1) Regnault, *Mém. de l'Ac. T. 26 p. 96 — 110.* Der von Regnault gegebene Mittelwerth 23,74 ist durch den im Text gebrauchten zu ersetzen, weil Regnault die Temperaturen mit  $0 = 0,003665$  rechnet.

2) Regnault, *Mém. de l'Ac. T. 21 p. 66.*

Kräfte thätig sind, durch welche ein namhafter Theil der zugeführten Wärme in der einen oder andern Weise beansprucht wird, und wir sind dem Vorausgehenden gemäß angewiesen, zu untersuchen, ob diese Kräfte Functionen der Molekulardistanz sind oder nicht.

6. Für innere Kräfte, welche von Massentheilchen zu Massentheilchen wirken und Functionen ( $q$ ) der Entfernung ( $r$ ) dieser Theilchen sind, hat schon Clausius<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß das Virial die Form

$$\frac{1}{2} \sum [r q (r)]$$

hat, wobei die Summation auf alle Combinationen der Theilchen zu je zweien auszudehnen ist. Zugleich ist zu bemerken, daß hierbei von dem während einer Periode der stationären Bewegung mittleren Werthe dieser Summe die Rede ist, welcher Mittelwerth übrigens bei unendlich vielen die gleiche Art der Bewegung ausführenden Theilchen dem in einem bestimmten Momente stattfindenden Werthe deshalb gleich gesetzt werden darf, weil die unendliche Verschiedenheit der Phase bewirkt, daß gleichzeitig stattfindet, was bei dem einzelnen Theilchen successive während der Periode auftritt.

Sind also die inneren Kräfte Functionen der Molekulardistanz, so ist auch ihr Virial eine solche Function, und es muß durch eine Aenderung jener Distanz, wie sie durch Ausdehnung bei constanter Temperatur hervorgerufen wird, der Werth des Virials im Allgemeinen<sup>2)</sup> eine Aenderung erfahren. Zugleich müßte eine Ausdehnung, gleichviel ob sie mit oder ohne Veränderung der Temperatur vorgenommen wird, im Allgemeinen mit innerer Arbeit verbunden seyn.

Es wird deshalb zunächst der Einfluß ermittelt, den Ausdehnung der Luft bei constanter Temperatur auf den Werth des inneren Virials hat, und dann derjenige Theil der inneren Arbeit berechnet, welcher von Kräften ab-

1) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 141 S. 124.

2) Diese Aenderung würde nur dann nicht eintreten, wenn die Kräfte der negativ ersten Potenz der Entfernung proportional wären.

hängt, die sich mit der mittleren Entfernung der Moleküle ändern.

### 7. Aenderung des inneren Virials.

Verbindet man mit der Gleichung

$$c T = \frac{3}{2} p_1 v_1 + J_1,$$

welche sich auf irgend eine Temperatur  $T$  und Expansivkraft  $p_1$  eines Kilogramms Gas beziehen soll, eine zweite

$$c T = \frac{3}{2} p_2 v_2 + J_2,$$

welche für dieselbe Temperatur und eine andere Expansivkraft  $p_2$  derselben Masse gilt, so folgt allgemein:

$$J_2 - J_1 = \frac{3}{2} (p_1 v_1 - p_2 v_2);$$

Durch diese Gleichung ist die Aenderung dargestellt, welche das innere Virial  $J$  in Folge einer Dichtigkeitsänderung bei constanter Temperatur erfährt.

Nun ist nach Regnault's <sup>1)</sup> Versuchen über die Compressibilität der Gase für alle Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs, wenn

$$p_2 > p_1$$

umgekehrt:

$$p_2 v_2 < p_1 v_1,$$

somit  $J_2 > J_1$ , wenn  $J_2$  bei gleicher Temperatur zu einer größeren Dichtigkeit gehört, als  $J_1$ . Das heißt:

In atmosphärischer Luft nimmt das innere Virial zu Gunsten des äusseren ab, wenn man das Gas bei constanter Temperatur ausdehnt. Die Ausdehnung bewirkt demnach, daß ein Theil der im Gase enthaltenen lebendigen Kraft, welcher vorher durch innere Kräfte gleichsam gefesselt war, nun frei wird und nach aussen hin wirksam.

Um durch Zahlen eine Vorstellung von dem ungefähren Betrage dieser Abnahme des inneren Virials zu erhalten, kann man den Werth 1,0014 benutzen, welchen Regnault für  $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$  erhielt, als  $p_1$  nahe 760 Mm.,  $\frac{v_1}{v_2} = 2$  und die Temperatur nicht weit von 0° C. war.

1) Regnault, *Mém. de l'Ac. T. 21 p. 329—428.*

Man erhält dann

$$J_2 - J_1 = 16,5 \text{ m k.}$$

Um ferner die Änderung des inneren Virials zu berechnen, welche durch Ausdehnung einer Luft von 100° C. um 0,36706 ihres Volumens (bei constanter Temperatur) veranlaßt wird, kann man die Versuche über die sogenannten Ausdehnungskoeffizienten der Luft in folgender Weise benutzen.

Wird ein Kilogramm Luft von 0° C. und 760 Mm. Expansivkraft bei constantem Volumen bis 100° C. erwärmt, so wächst die Expansivkraft so, daß  $\frac{p_{100}}{p_0} = 1,3668$  wird. Durch Erwärmung derselben Luft bei constantem Druck wächst das Volumen von  $v_0$  auf  $v_{100}$ , und wird  $\frac{v_{100}}{v_0} = 1,3670_6$ . Denkt man sich diese Luft nun von dem ersten Endzustande in den zweiten, minder dichten, bei constanter Temperatur übergeführt, so geht das Produkt  $p_2 v_2 = p_{100} v_0$  in  $p_1 v_1 = p_0 v_{100}$  über, und es wird für diesen Fall

$$J_2 - J_1 = \frac{3}{2}(p_0 v_{100} - p_{100} v_0) = \frac{3}{2}p_0 v_0 \left( \frac{v_{100}}{v_0} - \frac{p_{100}}{p_0} \right) = 3,1 \text{ m k.}$$

Es ergibt sich demnach durchaus Abnahme des inneren Virials als Wirkung der Ausdehnung.

Daraus folgt zunächst und unmittelbar, daß von der durch den obigen Rest von 2747 m k angedeuteten Zunahme des inneren Virials nichts auf Rechnung der dort mit der Temperaturerhöhung verbundenen Ausdehnung zu setzen ist.

Ferner ist durch diese Betrachtung erwiesen, daß in der Luft innere Kräfte thätig sind, welche von Molekül zu Molekül wirken und von der Molekulardistanz abhängen.

Endlich läßt sich auch über die Natur dieser Kräfte etwas aussagen, dieses nämlich: daß ihre Wirkungen bei Vergrößerung der mittleren Entfernung rascher abnehmen, als solche, welche der negativ ersten Potenz der Entfernung proportional sind. Bezeichnet man nämlich, weil es vorerst zweifelhaft ist, ob das ganze innere Virial  $J$  aus

diesen Kräften gebildet ist oder nicht, das Virial der Kräfte, welche von der Molekulardistanz abhängen mit  $i$ , so ist

$$i = \frac{1}{2} \sum r \varphi(r)$$

und da eben nachgewiesen wurde, daß

$$\frac{di}{dr} < 0,$$

zunächst  $\sum [r d\varphi(r) + \varphi(r) dr] < 0$ .

Denkt man sich nun, daß die Ausdehnung in der Weise erfolgt, daß alle mittleren Entfernungen der Moleküle wachsen, so ist, da  $\varphi(r)$  als Ausdruck für eine anziehende Kraft sein positives Vorzeichen für jedes  $r$  beibehält  $\sum \varphi(r) dr$  nothwendig positiv, folglich  $\sum r d\varphi(r)$  negativ und dem absoluten Werthe nach größer als jene Summe. Setzt man nun  $\varphi(r) = k\bar{r}^m$ , so folgt leicht

$$k(m-1) \sum \left( \frac{dr}{r^m} \right) > 0$$

und daraus  $m > 1$ .

Weitere sehr bemerkenswerthe Schlüsse, welche durch Vergleichung dieser Resultate mit den in No. 5 erhaltenen gezogen werden können, gewinnen die nöthige Präcision und Sicherheit erst durch das Ergebniß einer hier anzu-reihenden Untersuchung über die (innere) Arbeit, welche bei Gelegenheit des in No. 5 durchgeführten Prozesses von denjenigen inneren Kräften geleistet wird, deren Existenz und Art so eben aus den Abweichungen der Luft vom Mariotte'schen Gesetze erkannt wurde.

## 8. Die Molekulararbeit.

Zunächst ist die gesammte innere Arbeit in zwei Summanden auszuscheiden, von welchen der eine ( $m_r - m_0$ ), welcher sich auf die von Molekül zu Molekül wirkenden Kräfte bezieht, nur dann in Betracht kommt, wenn sich die mittlere Entfernung der Moleküle bleibend ändert. Dieser Summand soll im folgenden kurz die Molekulararbeit heißen. Der zweite Summand soll mit dem Zeichen ( $l_r - l_0$ ) eingeführt werden und die Arbeit darstellen,



welche etwa auf Ausdehnung des Molekularvolumens selbst verwendet wird. Diese Wirkung kann man sich als Folge einer Geschwindigkeitszunahme der Bestandtheile des Moleküls, somit als Function der Temperaturerhöhung denken, und es ist offenbar, daß sie ebensowohl bei constantem Volumen als bei Veränderung desselben stattfinden kann.

Ferner soll die Wärmemenge, welche Behufs einer Temperaturerhöhung bei constantem Drucke zugeführt wird, mit  $w_p$ , die Wärmezufuhr, durch welche bei constantem Volumen die gleiche Temperaturerhöhung bewirkt wird, mit  $w_v$  bezeichnet werden.

Man erhält dann, wenn die Erwärmung in beiden Fällen an der Gewichtseinheit Gas von der gleichen Anfangstemperatur ( $0^\circ \text{C.}$ ) und Dichtigkeit aus vorgenommen wird, die beiden Gleichungen:

$$\frac{1}{A} w_p = p_0 (v_r - v_0) + \frac{3}{2} p_0 (v_r - v_0) + (J_r - J_0) \\ + (m_r - m_0) + (l_r - l_0)$$

$$\frac{1}{A} w_v = \frac{3}{2} v_0 (p_r - p_0) + (J_r - J_0) + (l_r - l_0)$$

und durch Subtraction:

$$\frac{1}{A} (w_p - w_v) = p_0 (v_r - v_0) + (m_r - m_0) + (J_r - J_0) \\ + \frac{3}{2} (p_0 v_r - p_r v_0).$$

Nun ist aber den Ausführungen in No. 7 gemäß allgemein

$$J_r - J_0 + \frac{3}{2} (p_0 v_r - p_r v_0) = 0$$

und man erhält für die Molekulararbeit

$$m_r - m_0 = \frac{1}{A} (w_p - w_v) - p_0 (v_r - v_0).$$

Subtrahirt man also die bei der Ausdehnung unter constantem Drucke geleistete äußere Arbeit von dem dabei erforderlichen Mehraufwande an Wärme, so erhält man nicht die gesammte innere Arbeit, sondern nur denjenigen Theil derselben, welcher von den von Molekül zu Molekül wirkenden Kräften abhängt.

Um die Molekulararbeit ( $m_r - m_0$ ) für einzelne Gase und Temperaturerhöhungen berechnen zu können, ist die Kenntniss der Differenz  $w_p - w_v$  erforderlich.

Ueber  $w_p$  ist für viele Gase durch direkte, hinreichend sichere Versuche entschieden. Insbesondere darf man für ein Kilogramm Luft den über ein großes Temperatur- und Dichtigkeits-Intervall ausgedehnten Versuchen Regnaults gemäß setzen

$$w_p = 0,2377 \frac{p_r - p_0}{0,003668 p_0},$$

wenn  $p_0$  der bei 0° C. stattfindende Druck von 760 Mm. auf Luft ist, welche, im Luftthermometer auf constantem Volumen erhalten, die Temperaturerhöhung des Kilogramms Luft mitmacht.

Was hingegen  $w$  betrifft, so können mit einiger Sicherheit zur Berechnung desselben nur diejenigen Versuche benützt werden, welche zur Ermittlung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls angestellt worden sind, und zu dem bekannten  $w_p$  noch das Verhältniß  $\frac{w_r}{w_p}$  liefern. Obwohl dieses Verhältniß in die Formel für die Schallgeschwindigkeit mittelst einer Differenzialgleichung eingeführt wird, welche aus der Gleichung  $p v = T \text{ Const.}$  abgeleitet zu werden pflegt und diese Gleichung unsere Gleichung I als speciellen Fall enthält, so läßt sich doch leicht nachweisen, daß dem Coefficienten der Schallgeschwindigkeitsformel die Bedeutung  $\frac{w_r}{w_p}$  unabhängig von der genannten Gleichung zukommt. Mit Rücksicht hierauf ist es erlaubt, zu setzen:

$$\frac{w}{w_p} = \frac{u^2 s}{p g},$$

worin  $u$  die Schallgeschwindigkeit,  $s$  das specifische Gewicht,  $p$  die Expansivkraft der Luft,  $g$  die Beschleunigung der Schwere bezeichnet.

Legt man den schon für trockene Luft von 0° C. und 760 Mm. Druck, sowie für mittlere Beschleunigung corrigirten Werth

$$u = 332,25$$

nach Moll und van Beck zu Grunde und setzt demgemäß  $s = 1,293$ ,  $g = 9,806$ ,  $p = 10333$ , so findet man

$$\frac{w_p}{w_r} = 1,408.$$

Würde man aber der Rechnung eine Schallgeschwindigkeit zu Grunde legen, welche um 1,21 Meter von der angenommenen differirt, so würde dadurch die zweite Decimale um eine Einheit verändert werden. Auf 1 Meter darf aber wohl die Unsicherheit angeschlagen werden, welche zur Zeit noch über  $u$  besteht.

Sehr bemerkenswerth für die vorliegende Frage sind die Differenzialversuche von Kundt<sup>1)</sup>, denen gemäß Aenderungen der Temperatur von 0° C. bis 100° C. und Aenderungen der Dichtigkeit, welche durch Werthe von  $p$  zwischen 380 Mm. und 1780 Mm. hervorgebracht wurden, keinen Einfluß auf die zweite Decimale des Verhältnisses

$\frac{w_p}{w_r}$  üben.

Dürfte man den Resultaten Kundts die verallgemeinerte Bedeutung beilegen, daß dieses Verhältniß von Dichtigkeit und Temperatur unabhängig sei, so würde folgen:

$$w_r = \frac{0,2377}{1,41} \cdot \frac{p_r - p_0}{0,003668 p_0} = 0,1686 \frac{p_r - p_0}{0,003668 p_0},$$

und man erhielte für atmosphärische Luft allgemein:

$$m_r - m_0 = \frac{1}{A} 0,0691 \frac{p_r - p_0}{0,003668 p_0} - p'_0 (v'_r - v'_0).$$

Als direkt bewiesen kann man diesen Ausdruck für den in No. 5 numerisch durchgerechneten Fall ansehen, nämlich für die Arbeit  $m_{100} - m_0$ , welche verrichtet wird, wenn 1 Kilogramm Luft unter dem constanten Drucke von 760 Mm. von 0° C. bis 100° C. erwärmt wird. Es ist dann  $\frac{p_r - p_0}{p_0} = 0,3668$  und  $p'_0 (v'_r - v'_0) = 2934$  zu setzen, und es bleibt

$$m_{100} - m_0 = - 2 \text{ Meterkilogramm.}$$

Das für diese Art innerer Arbeit erhaltene Vorzeichen kann hier offenbar nur als zufällig angesehen werden, da eine Einheit der dritten Decimale des Verhältnisses  $\frac{w_p}{w_r}$  den

1) Kundt, Pogg. Ann. Bd. 135, S. 527.

Minuenden um 4 bis 5  $mk$  ändert, so daß z. B. die Annahme 1,411 schon einen positiven Werth für  $m_{100} - m_0$  ergeben würde.

Somit ist das Rechnungsergebniss dahin zu verstehen, daß sich für eine bei Ausdehnung der Luft um 0,36706 ihres Volumens geleistete Molekulararbeit ein nachweisbarer Werth überhaupt nicht ergibt<sup>1)</sup>.

9. Fassen wir nun die bisherigen Resultate zusammen, so ergab sich, daß bei der mit Ausdehnung unter constantem Druck verbundenen Temperaturerhöhung eines Kilogramms Luft um 100° C. für die Summe aus geleisteter innerer Arbeit und Zuwachs des inneren Virials ein Aufwand von 2746  $mk$  gemacht wird, welcher mehr als den vierten Theil der gesammten zugeführten Wärme ausmacht.

Ferner haben die Rechnungen über das innere Virial auf Kräfte geführt, welche von Molekül zu Molekül wirken und solche Functionen der Entfernung sind, welche mit wachsender Entfernung abnehmen.

Endlich konnte nachgewiesen werden, daß zur Ueberwindung dieser Kräfte bei Ausdehnung um 0,36706 des Volumens ein merklicher Aufwand an Arbeit nicht gemacht wird.

Daraus folgt, daß die von Molekül zu Molekül wirkenden Kräfte, auf deren Existenz aus den Ab-

1) Zu dem gleichen Resultate einer nicht mit Sicherheit nachweisbaren Molekulararbeit kommt man bei den Gasen: Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Kohlensäure, Ammoniak, Salzsäure, Salzäther, Schwefelkohlenstoff, wenn man die von Regnault ermittelten  $C_p$  mit den von Masson *Comptes rend. T. 44 p 464* gegebenen Werthe der Schallgeschwindigkeit combinirt und letzteren denselben Grad der Sicherheit beilegt wie dem für Luft angewendeten. Für Schwefelige Säure, Wasserdampf, Aether, Schwefelwasserstoff erhält man negative, für Sumpfgas und ölbildendes Gas positive Arbeit. Dieses läßt den Schluss zu, daß Geringfügigkeit der Molekulararbeit charakteristische Eigenschaft aller Gase und Dämpfe ist; daß innere Arbeit überhaupt nicht geleistet werde, ist jedoch damit nicht bewiesen, und auch nicht wahrscheinlich gemacht.

weichungen der Luft vom Mariotte'schen Gesetze geschlossen wird, nicht die einzigen in der Luft thätigen und für die Erwärmung in Betracht zu ziehenden inneren Kräfte sind.

Denn wollte man dieses annehmen, so müßte der ganze Rest von 2746  $mk$  als Zuwachs ihres (inneren) Virials angesehen werden. Nun kann aber das Virial dieser Kräfte nur dadurch wachsen, daß die mittlere Entfernung der Moleküle abnimmt; folglich müßte die mit der Ausdehnung zugleich erfolgte Temperaturerhöhung, d. h. die Geschwindigkeitszunahme der Moleküle eine Abnahme der mittleren Entfernung verursacht haben. Dieses ist aber unmöglich, da die Zunahme der Geschwindigkeit einer stationären Bewegung, welche nach wie vor einen bestimmten Raum ausfüllen soll, in den Fällen, wo sie überhaupt eine Aenderung der mittleren Entfernung zur Folge hat, in demselben Sinne wirken muß wie die Ausdehnung, nämlich zur Vergrößerung des mittleren Abstandes.

Von denjenigen inneren Kräften, zu deren Annahme der Rest von 2746  $mk$  zwingt, muß gesagt werden, daß sie zwischen den Bestandtheilen des Moleküls thätig sind, und daß sich ihre Wirksamkeit auf diese Bestandtheile beschränkt. Man kann sie kurz Atomkräfte nennen. Dabei ist der Begriff des Molekularbestandtheils (Atoms) im weitesten Sinne gefaßt, und auch der um das Molekül verdichtete Lichtäther mit eingerechnet.

Nehmen wir nun wieder die Gleichung vor, welche sich auf Erwärmung eines Kilogramms Luft bei constantem Volumen bezieht:

$$\frac{1}{A} w_r = \frac{3}{2} v_0 (p_r - p_0) + (J_r - J_0) + (l_r - l_0),$$

ersetzen darin  $w_r$  durch  $0,1686 \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0}$ , und bringen die Zunahme des äußeren Virials in die Form

$$\frac{3}{2} \alpha v_0 p_0 \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0},$$



so folgt

$$(J_r - J_0) + (l_r - l_0) = \left( \frac{1}{A} 0,1686 - \frac{3}{2} \alpha p_0 v_0 \right) \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0}$$

und für Erwärmung Luft von normaler Dichtigkeit

$$\left( \frac{1}{A} = 424 \text{ mk}, \alpha = 0,003668, v_0 = 0,7734 \text{ Cm.}, p_0 = 10333 k \right)$$

$$(J_r - J_0) + l_r - l_0 = 27,51 \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0} \text{ mk} \dots$$

während die ganze zugeführte Wärme

$$71,49 \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0} \text{ mk}$$

beträgt.

Hier ist nun  $J_r - J_0$  der Hauptsache nach <sup>1)</sup> als Zunahme des Virials von Atomkräften, d. i. als Zuwachs an lebendiger Kraft einer selbstständigen Atombewegung anzusehen, und  $l_r - l_0$  ist die durch Ueberwindung von Atomkräften geleistete Arbeit.

Wir kommen also zu dem Schlusse, daß die Summe aus diesen beiden Größen den Graden der Celsius'schen Scala des Luftthermometers proportional ist.

Andererseits ist gemäß der Gleichung (3)

$$c(T - T_0) = \frac{3}{2} \alpha v_0 p_0 \frac{p_r - p_0}{\alpha p_0} + (J_r - J_0)$$

zur Rechtfertigung des Temperaturmaßes erforderlich, daß  $(J_r - J_0)$  d. h. die Zunahme der lebendigen Kraft der Atombewegung für sich allein den Graden der Scala proportional sey.

Zur Erfüllung dieser Bedingung ist aber hinreichend, daß die Arbeit  $(l_r - l_0)$  entweder Null oder dem andern Summanden  $(J_r - J_0)$  proportional ist.

- 1) Es ist nämlich die Abnahme, welche das Virial der Molekularkräfte durch die Zunahme der mittleren Geschwindigkeit der Molekularbewegung erfahren hat, in die Berechnung der Summe  $(J_r - J_0) + (l_r - l_0)$  mit eingegangen, so daß die Summe aus dem Zuwachs an lebendiger Kraft der Atombewegung und aus der inneren Arbeit etwas größer ist als die gegebene Zahl. Der Einfluss ist von der Ordnung der Abweichungen der Luft vom Mariotte'schen Gesetze, betrifft somit die zweite Decimale des Coefficienten 27,51 und kann bei der folgenden Discussion der Hauptfrage vernachlässigt werden.

Da zudem der Fall  $(l_r - l_0) = 0$  als ein besonderer Fall der Proportionalität angesehen werden kann, so läßt sich das Resultat der Untersuchung in folgender Weise formuliren:

Indem wir die Temperaturerhöhung durch die Spannungszunahme der Luft bei constantem Volumen messen, machen wir die Voraussetzung, daß die bei der Erwärmung für die Vergrößerung der mittleren lebendigen Kraft der Atombewegung verlorenen, also in Spannkraft umgesetzte Arbeit der gleichzeitigen Zunahme dieser lebendigen Kraft proportional ist.

Verlangen wir also von einem „idealen“ Gase, daß es uns durch seine Spannungszunahme ein Maß für die Zunahme der lebendigen Kraft der Wärmebewegung liefere (oder wie man sich kurz auszudrücken pflegt, daß es dem Gay-Lussac'schen Gesetze folge), so tritt zu den Forderungen des Mariotte'schen Gesetzes und der constanten Wärmecapacität noch diese: daß die während der Erwärmung in Spannkraft umgesetzte Atomarbeit der Zunahme der lebendigen Kraft der Atombewegung proportional sey.

10. Die Frage, in wie weit diese Voraussetzung erfüllt ist, läßt sich ohne Annahme über die Natur der Atomkräfte nicht weiter verfolgen.

Indessen kann man mit Hilfe der ziemlich allgemeinen Annahme, daß auch diese Kraft, welche zwischen den Bestandtheilen des Moleküls thätig ist, Function der Entfernung ist, die Sache noch etwas weiter führen.

Bezeichnet man nämlich mit  $\varphi(r)$  die Kraft, welche zwischen zwei um die Länge  $r$  von einander entfernten Atomen wirkt, und bildet die Function

$$\psi(r) = \int \varphi(r) dr,$$

ferner die auf alle Combinationen der Atome des Moleküls zu je zweien ausgedehnte Summe

$$\sum \psi(r)$$

so stellt diese Summe (mit entgegengesetztem Vorzeichen)

den Werth des Potentials <sup>1)</sup> des Moleküls auf sich selbst für den Augenblick dar, in welchem die Entfernungen ( $r$ ) stattfinden. Sind unzählige in verschiedenen Bewegungsphasen begriffene Atome zum Molekül vereinigt, so ist dieses zugleich der Mittelwerth für das Potential der stationären Atombewegung. Ist hingegen die Anzahl der Atome eine beschränkte, oder die Phasen gleich, so ist der Mittelwerth der Summe erst herzustellen, indem man die durch die Umlaufszeit des Atoms dividirten Zeitintegrale addirt und also

$$\Sigma \frac{1}{i} \int_0^i \Phi(r) di$$

bildet. Der Mittelwerth soll im Anschlusse an Clausius durch  $\Sigma \overline{\Phi(r)}$  bezeichnet werden.

Wird die Bewegung der Bestandtheile in Folge der Wärmezufuhr beschleunigt, bis sich ein zweiter stationärer Zustand hergestellt hat, und ist nun der Mittelwerth des Potentials

$$\Sigma \overline{\Phi(r_1)}$$

geworden, so ist die gesammte dabei von der Wärme geleistete Arbeit, oder die Zunahme der potenziellen Energie durch die Differenz

$$\Sigma \overline{\Phi(r_1)} - \Sigma \overline{\Phi(r)}$$

dargestellt. Andererseits ist die durch dieselbe Ursache veranlafte Zunahme der mittleren lebendigen Kraft (der actuellen Energie) dieser stationären Atombewegung durch die Differenz der den beiden Zuständen entsprechende Werthe des Virials gegeben:

1) Clausius (Pogg. Ann. Bd. 141 S. 124) hat dafür den neuen Namen „Ergal“ vorgeschlagen, indem er den Namen Potential für den besonderen Fall aufgespart wissen will, wo  $\Phi(r) = \frac{k}{r^2}$  ist. So sehr ein neuer passender Name für einen neuen Begriff (z. B. Virial) erwünscht ist, so scheint es hier doch näher zu liegen den geläufigen Namen des Potentials zu verallgemeinern. Das Vorzeichen wird hier deshalb geändert, damit die von der Wärme (durch Ueberwindung der Molekularkräfte) geleistete Arbeit das positive Vorzeichen erhält.

$$\frac{1}{2} \overline{\Sigma r_1 \varphi(r_1)} - \frac{1}{2} \overline{\Sigma r \varphi(r)}.$$

Somit läßt sich die Bedingung, unter welcher unser Temperaturmaß der Definition entspricht, durch die Gleichung

$$\overline{\Sigma \psi(r_1)} - \overline{\Sigma \psi(r)} = \frac{\beta}{2} \left[ \overline{\Sigma r_1 \varphi(r_1)} - \overline{\Sigma r \varphi(r)} \right]$$

formuliren.

Diese Gleichung ist im Allgemeinen nicht erfüllt, und wir kommen daher zu dem Schlusse, daß man bei Anwendung des Luftthermometers eine specielle Voraussetzung über die Natur der Atomkräfte macht, welche Voraussetzung durch die Differentialgleichung

$$\frac{2-\beta}{\beta} \Sigma \varphi(r) dr = \Sigma r d\varphi(r)$$

ausgedrückt ist.

Es hat schon Clausius <sup>1)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß wenn die Kraft  $\varphi(r)$  irgend einer von  $(-1)$  verschiedenen Potenz der Entfernung proportional ist, zwischen dem Virial und dem Mittelwerthe des „Ergals“ Proportionalität besteht, indem für  $\varphi(r) = kr^n$

$$\frac{1}{2} r \varphi(r) = -\frac{n+1}{2} \int \varphi r dr$$

ist. Macht man diese Annahme über die Atomkraft  $\varphi(r)$ , so ergibt sich für das Verhältniß ( $\beta$ ) der Arbeit zur Zunahme an lebendiger Kraft

$$\beta = \frac{2}{n+1},$$

und man bemerkt leicht, daß sich auch nicht alle Werthe von  $n$  mit der Erfahrung vertragen. Denn, wie oben nachgewiesen, ist mit der Temperaturerhöhung der Luft ein namhafter der Atombewegung zu Gute kommender Wärmeaufwand verbunden. Setzt man aber  $n = -2$ , oder  $n = -3$ , so fällt die Arbeit nicht nur negativ aus, sondern zugleich so groß, daß die Summe aus dem Zuwachs des Potentials und des Virials, also die ganze der

1) Pogg. Ann. Bd. 142 S. 450.

Atombewegung zugeführte Wärme im ersteren Falle negativ, im zweiten Null würde. Es sind also die Annahmen  $n = -2$ , und  $n = -3$  von den möglichen auszuschließen. Was die grösseren negativen Werthe von  $n$  betrifft, so erscheinen sie zwar nicht in offenem Widerspruch mit der cit. Erfahrung; allein da dabei die Arbeit immer negativ ausfällt, also von den Atomkräften geleistet würde, so haben sie offenbar eine äusserst geringe Wahrscheinlichkeit, weil der Gedanke, daß bei Temperaturerhöhung die Cohäsionskräfte Arbeit leisten, statt überwunden zu werden, unserer ganzen auf vielfältige Erfahrung gestützten Auffassung einer Wärmewirkung widerspricht.

Es bleiben also die positiven Werthe von  $n$  mit Einschluss von 0 zulässig, da diesen durchaus positive, d. h. durch Ueberwindung der Atomkräfte geleistete Arbeit entspricht. Die wahre Wärmecapacität der Luft ist dann mittelst des Werthes von  $n$  aus der Formel

$$0,1686 \frac{43,98 + \frac{n+1}{n+3} 27,51}{71,49}$$

zu berechnen, und nähert sich dem 0,1686, d. h. der specifischen Wärme bei constantem Volumen um so mehr, je grösser  $n$  ist, d. h. je mehr das Molekül sich einem starren Systeme nähert.

11. Es liegen Arbeiten vor, welche den im Vorausgehenden behandelten Gegenstand von einer andern Seite beleuchten.

Die Carnot'sche Function ist eine für alle Körper gleiche Temperaturfunction. Es hindert deshalb nichts, den reciproken Werth dieser Function als die (absolute) Temperatur zu definiren und verschiedene Werthe desselben mit den Angaben des Luftthermometers zu vergleichen. Gelingt dabei der Nachweis der Proportionalität, so ist die direkte Meßbarkeit der Carnot'schen Function nachgewiesen und damit für die Wärmelehre ein grosser Gewinn erzielt. In dieser Richtung ist die Temperaturfrage von Thomson und Joule behandelt worden



und es scheint, daß ihre Bemühungen soweit von Erfolg waren, als dieses die Sicherheit der experimentellen Bestimmungen zuließe. Indessen dürfte man, selbst wenn der Nachweis der Proportionalität evident wäre, die Frage damit nicht für abgeschlossen erklären. Denn wir verlangen, nachdem die gegenseitige Umsetzbarkeit von Arbeit und Wärme constatirt ist, eine durch die Mechanik unzweideutig bestimmte GröÙe, worauf wir den Begriff der Temperatur gründen.

Hier treten nun die Arbeiten von Boltzmann<sup>1)</sup> und Clausius<sup>2)</sup> ein, welche zeigen, wie man in den Gleichungen der Wärmetheorie etwas der lebendigen Kraft einer stationären (unter dem Einfluß conservativer Kräfte vor sich gehenden) Bewegung der elementaren Bestandtheile Proportionales<sup>3)</sup> an die Stelle des reciproken Werthes der Carnot'schen Function setzen kann.

Man bemerkt, daß durch Zusammenfassung dieser Resultate unser Temperaturmaß ebenfalls gerechtfertigt, d. h. die Proportionalität der Grade des Luftthermometers mit der eingangs als Temperaturerhöhung definirten GröÙe nachgewiesen wird.

Läßt man diesen Nachweis gelten, dann werden die letzten Hypothesen, von deren Erfüllung hier die Zulässigkeit des Luftthermometers abhängig erscheint, zu Folgerungen, die vielleicht einige Beachtung verdienen.

12. Um den Gegenstand abzuschließen, ist es nicht unpassend, hier noch zu zeigen, wie man von der Gleichung (I) mittelst einer neuen Hypothese auf die „absolute Temperatur“ übergeht.

Der Ausdruck  $\frac{p_r - p_0}{p_0}$  bezeichnet eine Zahl, welche unter Voraussetzung der Gleichung (I) angiebt, wie viele

1) Boltzmann, Sitzungsberichte der Wiener Akademie d. W. Bd. 53 und Pogg. Ann. Bd. 143 S. 211.

2) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 142 S. 433.

3) Bei Clausius genau dasselbe, was hier unter der Temperatur verstanden ist.

Wärmemengen  $w$  die Masseneinheit Luft bei der Temperatur  $T$  mehr enthält, als bei der Temperatur  $T_0$ .

Versteht man unter letzterer ( $T_0$ ) die Temperatur des schmelzenden Schnees, nimmt  $\alpha = 0,003668$  und setzt  $p_T = 0$ , so erhält man nahezu

$$\frac{p_T - p_0}{\alpha p_0} = -273.$$

Nennt man  $T_1$  die Temperatur derjenigen Luft, welche keine Expansivkraft besitzt, so ist

$$c T_1 = c T_0 - 273 w$$

d. h. die Masseneinheit Luft verliert von ihrem Vorrath an leb. Kraft mit ihrer Expansivkraft ( $p_0$ ) zugleich 273 solche Wärmemengen wie sie deren eine bei der Temperaturerhöhung von  $0^\circ \text{C.}$  bis  $1^\circ \text{C.}$  gewinnt.

Fügt man die Annahme bei, daß eine Luft ohne alle Expansivkraft auch keinen Wärmeinhalt mehr habe, so ist  $c T_1 = 0$  und  $c T_0 = 273 w$ ; d. h. die Luft besitzt bei der Temperatur  $0^\circ \text{C.}$  273 mal so viel Wärme als bei der Temperaturerhöhung um  $1^\circ \text{C.}$  in Form von leb. Kraft in sie übergeht.

Verlegt man den Nullpunkt der Celsius'schen Scala nach dem Punkte  $-273$  der gewöhnlichen Scala indem man setzt

$$c T = \left( 273 + \frac{p_T - p_0}{\alpha p_0} \right) w$$

so hat man rechts den gesammten Wärmeinhalt der Luftmassen-Einheit; und in der Zahl  $\left( 273 + \frac{p_T - p_0}{\alpha p_0} \right)$  eine Maßzahl dafür.

Während also  $t = \frac{p_T - p_0}{\alpha p_0}$  nur der Veränderung des Wärmeinhaltes proportional und demgemäß ein relatives Maß ist, wird  $273 + \frac{p_T - p_0}{\alpha p_0} = T$  zu einem Maß des absoluten Wärmeinhaltes oder der absoluten Temperatur der Luft.

Man beweist dann leicht, daß sich auch in jedem an-

deren Körper die lebendige Kraft der Wärmebewegung bei verschiedenen Temperaturen wie die diesen Temperaturen entsprechenden um 273 vermehrten Zahlen der Celsius'schen Scala des Luftthermometers verhält.

Will man zwar die Gleichung I annehmen, aber auf Einführung des Begriffes der absoluten Temperatur mit der ihm hier gegebenen Deutung verzichten, weil er die Gleichung I bis zu einem Grade beansprucht, bis zu welchem der Versuch auch nicht annähernd vorzudringen vermag, oder weil man Anstand nimmt, den Wärmeinhalt mit der Expansivkraft zugleich verschwinden zu lassen, so haben die Zahlen der Celsius'schen Scala des Luftthermometers die Bedeutung, daß sie sich verhalten, wie die Differenzen, um welche sich der Wärmeinhalt eines beliebigen Körpers von seinem Wärmeinhalt bei der Temperatur des schmelzenden Schnees unterscheidet.

Kaiserslautern im Oktober 1872.

---

## VI. *Ueber den Nebenstrom; von* *K. W. Knochenhauer.*

---

Zweite Abtheilung.

(Fortsetzung von Erg. Bd. V. S. 470.)

II. **Z**um Beweise, daß der Nebenstrom dem Hauptstrom gleichartig ist, zu ihm in entgegengesetzter Richtung durch den parallelen Draht verläuft und nicht den galvanischen Gesetzen der Induction folgt, stelle ich in diesem zweiten Abschnitt die Thatsachen zusammen, welche unter Einwirkung eines Eisendrahtbündels beobachtet werden.

In die innere Röhre der beiden Spiralen I und II (Erg. Bd. V S. 481) wurde ein ihren Querschnitt aus-

füllendes Bündel feiner gefirnisster Eisendrähte eingeschoben und durch die ganze Reihe der Versuche in unveränderter Stellung darin gelassen; es war 33,7 Centimeter lang und wurde von 58 Windungen der Sp. I umschlossen, während von sämtlichen 80 Windungen 11 auf jeder Seite darüber hinausgingen. Zuerst wurden die Nebenströme untersucht. Die Batterie enthielt in der Regel 2 Flaschen und wurde auf  $D = 32, 40, 48$  (Schlagweite  $3^{\text{mm}}, 3, 4, 2, 5, 1$ ) geladen; der Schließungsbogen bestand aus dem bisher angewandten Kupferdraht, enthielt den Funkenmesser und das Thermometer II und hatte drei verschiedene Längen (1)  $3^{\text{m}}, 8$ , (2)  $114^{\text{m}}, 8$ , durch Einsetzung der licht gewundenen Spiralen ( $M + N$ ), (3)  $255^{\text{m}}, 0$ , durch Zusatz der beiden vom Galvanometer entnommenen Rollen hinter einander. In einen dieser Schließungsbogen kam eine der beiden Spiralen, die andere wurde mit einem Bügel bestehend aus Thermometer V und Kupferdraht von verschiedener äquivalenter Länge geschlossen; das Thermometer  $= 0^{\text{m}}, 55$  eingerechnet, war Bügel 1  $= 1^{\text{m}}, 85$  2  $= 5, 10$  3  $= 9, 10$  4  $= 12, 54$  5  $= 17, 64$  6  $= 27, 68$  7  $= 55, 35$ . Alle einzelnen Reihen wurden dreimal repetirt, und die Angaben  $\vartheta'$  in Therm. V auf Therm. II reducirt, damit sie mit den Zahlen  $\vartheta$  im Hauptstrom unmittelbar verglichen werden können; der jedesmal bestimmte Reductionscoefficient war ungefähr 2.

Ich gebe zuerst zwei Reihen vollständig an, um daran zu zeigen, wie weit die dreimal beobachteten Nebenströme  $n = \sqrt{\frac{\vartheta'}{\vartheta}}$  von einander abweichen. Die Zahlen  $\vartheta$  und  $\vartheta'$  sind wie bisher Mittelwerthe aus drei Beobachtungen.

Batterie 2 Flaschen.  $D = 40$ .

Bügel	Hauptdr. 3 <sup>m</sup> ,8 + I			Nbdr. II	Hauptdr. 3 <sup>m</sup> ,8 + II			Nbdr. I
	$\vartheta$	$\vartheta'$	$n$		$\vartheta$	$\vartheta'$	$n$	
1	11,63	12,35	1,031		10,20	6,55	0,801	
	11,70	12,30	1,026		10,20	6,58	0,803	
	11,57	12,39	1,035		10,37	6,70	0,804	
			<u>1,031</u>				<u>0,803</u>	
2	10,43	10,50	1,003		8,97	5,41	0,776	
	10,67	10,43	0,989		9,07	5,47	0,767	
	10,47	10,44	0,998		9,07	5,29	0,764	
			<u>0,997</u>				<u>0,772</u>	
3	8,90	7,99	0,948		7,60	4,12	0,736	
	8,90	7,91	0,943		7,77	4,11	0,728	
	8,80	7,80	0,942		7,67	4,07	0,728	
			<u>0,944</u>				<u>0,731</u>	
4	7,70	6,52	0,920		6,83	3,40	0,705	
	7,83	6,47	0,909		7,03	3,48	0,704	
	7,77	6,30	0,901		7,00	3,35	0,692	
			<u>0,910</u>				<u>0,700</u>	
5	6,47	4,63	0,846		6,00	2,60	0,659	
	6,50	4,69	0,850		6,13	2,64	0,655	
	6,47	4,61	0,844		6,00	2,57	0,655	
			<u>0,847</u>				<u>0,656</u>	
6	4,97	2,74	0,742		4,97	1,71	0,586	
	5,07	2,75	0,737		5,00	1,73	0,588	
	5,00	2,64	0,726		4,80	1,62	0,581	
			<u>0,735</u>				<u>0,585</u>	
7	3,37	1,08	0,566		3,57	0,78	0,468	
	3,35	1,06	0,562		3,50	0,76	0,466	
	3,47	1,06	0,554		3,37	0,72	0,461	
			<u>0,561</u>				<u>0,465</u>	

Diese Reihen bieten viel Auffälliges dar. Die beiden Zahlen  $\vartheta$  und  $\vartheta'$  sinken mit verlängertem Bügel, während ohne Eisendrahtbündel die Werthe von  $\vartheta$  wachsen, von  $\vartheta'$  abnehmen; es hat dies seinen Grund in dem immer mehr gesteigerten Widerstand, der auch einen noch län-



gern Bügel nicht zuliefs. Die gleichzeitige Abnahme beider Zahlen erschwert es sehr, recht genaue Werthe von  $n$  zu erhalten, daher wurden die Reihen dreimal repetirt. Ferner ist die Stärke  $n$  des Nebenstroms viel gröfser und nimmt viel langsamer ab als früher; denn berechnet man mit  $K=10,04$  den Nebenstrom, wenn das Eisendrahtbündel entfernt ist, so findet man für Spirale I im Hauptdraht in den 7 Fällen

$$n = 0,819 \ 0,646 \ 0,514 \ 0,437 \ 0,357 \ 0,263 \ 0,152$$

und für Spirale II im Hauptdraht

$$n = 0,472 \ 0,410 \ 0,352 \ 0,314 \ 0,271 \ 0,212 \ 0,134$$

Um über den Gang der Erwärmungen noch vollständigere Auskunft zu geben, theile ich  $\vartheta$  und  $\vartheta'$  bei Bügel 1 und 7 aus allen Versuchsreihen in ihren Mittelwerthen mit, die zur allgemeinen Uebersicht genügen, doch bemerke ich, daß die einzelnen Zahlen oft mehr als in den eben mitgetheilten Reihen von einander abwichen, weil die Thermometerangaben sogleich gröfser werden, wenn man den Spiritus erneuert und die Luft in dem Behälter durch Einziehen neuer Luft von den Spiritusdämpfen befreit; die mitgetheilten Zahlen gestatten daher keine zu strenge Vergleichung unter einander.

Bügel	2 Fl. Schlß. (1)		(2)		(3)	
	I—II <sup>1)</sup>	II—I	I—II	II—I	I—II	II—I
	$D=32$					
1	$\vartheta = 7,73$	6,86	6,08	6,42	4,80	5,08
	$\vartheta' = 8,56$	4,56	6,74	4,54	5,13	3,53
7	$\vartheta = 2,21$	2,30	3,02	3,45	3,19	3,60
	$\vartheta' = 0,77$	0,54	1,57	1,31	1,81	1,50
	$D=40$					
1	$\vartheta = 11,63$	10,26	9,38	10,06	7,25	7,80
	$\vartheta' = 12,35$	6,61	10,11	7,00	7,79	5,40
7	$\vartheta = 3,40$	3,48	4,86	5,48	4,92	5,55
	$\vartheta' = 1,07$	0,75	2,31	1,97	2,74	2,24

1) I—II bedeutet, daß Sp. I im Hptdr., II im Nebendr. war; bei II—I war II im Hptdr., I im Nldr.

	2 Fl.		Schlb. (1)		(2)		(3)	
	I—II	II—I	I—II	II—I	I—II	II—I	I—II	II—I
Bügel	$D = 48$							
1	$\vartheta = 16,82$	14,67	12,87	13,98	9,93	10,66		
	$\vartheta' = 17,75$	9,15	13,64	9,46	10,60	7,30		
7	$\vartheta = 5,31$	5,24	6,91	7,79	6,80	7,60		
	$\vartheta' = 1,48$	1,01	3,13	2,59	3,66	3,00.		

Die einander entsprechenden Zahlen unter  $D = 32$  40 48 wachsen ordnungsgemäß in dem Verhältniß von  $D^2$ , also von  $16 : 25 : 36$ , am genauesten unter I—II Büg. 1; ebenso nehmen vornehmlich diese Zahlen von Schlb. (1) zu (2) zu (3) bedeutend ab, da die Spiralen und Rollen im Schliessungsbogen einen nicht geringen Widerstand darbieten <sup>1)</sup>.

Wohl zu beachten ist dagegen, daß bei Bügel 7 die Zahlen mit dem längern Schliessungsbogen wachsen, was auf einen abnehmenden Widerstand schließen läßt, und ebenso, daß das Verhältniß von  $\vartheta'$  zu  $\vartheta$  sich steigert, so daß der Nebenstrom bei längerem Schliessungsbogen langsamer abnimmt als bei kürzerm. Enthalten also die Spiralen I und II ein Eisendrahtbündel, so läßt sich der Nebenstrom nicht so einfach wie unter Abschnitt I behandeln; daher die vielen Reihen, die sonst unnöthig erscheinen würden.

Zunächst kam es darauf an zu ermitteln, ob die Reihen wie früher berechnet werden sollen, ob also auch unter dem Einfluß des Eisendrahtbündels der Nebenstrom  $i' = \frac{K}{L} i$  oder  $\frac{i'}{i} = n = \frac{K}{L}$  zu setzen ist, wo  $K$  eine Constante (den Inductionscoefficienten) und  $L$  die äquivalente Länge des Nebendrahts bezeichnet. Um dies zu entscheiden, wurde ein Platindraht von 0<sup>m</sup>,507 Länge und 0<sup>mm</sup>,175 Durchmesser, dessen Widerstand  $w = 50$  ungefähr dem Wider-

1) Der galvanische Widerstand ist von (1) = 43,7, von (2) = 52,1, von (3) = 55,3 nach der schon öfter angegebenen Neusilber-Einheit; ist also in (2) und (3) ziemlich gleich und nicht viel von (1) unterschieden; er kommt nicht in Betracht.

stand von  $(M + N)$  in Schließungsbogen (2) gleich kam, erst in den Hauptdraht (1) zugesetzt, dann von hier in den um  $0^m,65$  verkürzten Bügel des Nebendrahts herübergenommen, der dadurch seine bisherige Länge ungefähr beibehielt. Dies gab

2 Fl.	$D = 40.$	Hptdr.	$3^m,8 +$	Platindr. + I.	Nbdr. II.	
Bügel =	1	2	3	4	5	6
$\vartheta =$	9,00	8,37	7,40	6,60	5,80	4,53
$\vartheta' =$	9,75	8,46	6,67	5,51	4,15	2,56
$n =$	1,041	1,005	0,950	0,914	0,846	0,754

2 Fl.	$D = 40.$	Hptdr.	$3^m,8 +$	I.	Nbdr. II.	(Platindr. statt $0^m,65.$ )
Bügel =	1	2	3	4	5	6
$\vartheta =$	8,57	8,30	7,37	6,73	5,97	4,85
$\vartheta' =$	9,26	8,31	6,60	5,50	4,21	2,65
$n =$	1,041	1,001	0,946	0,904	0,846	0,739

Die Werthe von  $n$  stimmen in beiden Reihen überein, ebenso mit der oben vollständig mitgetheilten, während sie von der entsprechenden Reihe mit Schließungsbogen (2) sehr abweichen, denn dort ist Bügel 7  $n = 0,690$ . Es geben also auch in diesen Reihen die Längenverhältnisse der Drähte den Ausschlag, nicht ihre Widerstände; demnach sind sie nach den in Abschnitt I. angegebenen, für den Flaschenstrom gültigen Gesetzen zu behandeln, und nicht nach den Regeln der galvanischen oder Magneto-Induction. Ich mache noch nebenbei auf die gleichen Zahlen  $\vartheta$  und  $\vartheta'$  unter Bügel 2 in beiden Reihen aufmerksam, wo  $n = 1$  ist oder Haupt- und Nebenstrom von gleicher Stärke; es ist ein instructiver Fall für die gesammte in den Drähten entwickelte Wärme.

Da in den Reihen durch das Eisendrahtbündel ein zum Theil nicht unbedeutender Widerstand auftritt, der auch den Nebenstrom hemmt, so untersuchte ich noch, ob dadurch ein neuer Strom im Ringe des Nebendrahtes entsteht, der die Werthe von  $n$ , berechnet aus  $\sqrt{\frac{\vartheta'}{\vartheta}}$ , etwas ungenau machen würde. Hierzu wurden vom Hauptdraht hinter der Spirale II, denn diese allein gab einen kleinern

Nebenstrom, noch 2<sup>m</sup>,52 Kupferdraht so geführt, daß der Hauptstrom zugleich durch Thermometer V erst in gleicher, dann in entgegengesetzter Richtung mit dem Nebenstrom ging, und aus den Beobachtungen  $h$  und  $n$  in der Abschnitt I S. 473 angegebenen Weise berechnet.

2 Fl. $D = 32$ . Hptdr. 3 <sup>m</sup> ,8 + 2,52 + II. Nldr. I.							
Bügel =	1		2		3		
	gl.	entg.	gl.	entg.	gl.	entg.	
$\vartheta =$	4,27	8,80	4,00	7,53	3,67	6,13	
$\vartheta' =$	13,81	0,26	12,56	0,35	11,11	0,45	
$h + n =$	1,799	$h - n =$	0,173	1,771	0,205	1,740	0,270
$h =$	0,986	$n =$	0,813	0,988	0,783	1,005	0,735
	4		5		6		7
	gl.	entg.	gl.	entg.	gl.	entg.	gl. entg.
	3,43	5,47	3,20	4,60	2,80	3,65	2,20 2,50
	10,26	0,50	9,00	0,58	7,22	0,66	4,82 0,77
	1,730	0,302	1,667	0,356	1,606	0,426	1,480 0,556
	1,016	0,714	1,016	0,661	1,016	0,590	1,018 0,462

$h$  und  $n$  bei Bügel 7.

$D = 32$	$h = 1,016$	$n = 0,486$	$1,019$	$0,470$	$1,021$	$0,469$
40	1,019	0,435	1,020	0,444	1,026	0,442
48	1,024	0,410	1,023	0,412	1,022	0,412.

Diese Beobachtungen zeigen, daß von Bügel 4 an, d. h. wenn der Widerstand größer wird als bei Bügel 3, sich der neue Strom bemerklich macht, und daß demzufolge die Werthe von  $n$  nicht mehr ganz genau ausfallen; die Störung ist indess noch nicht der Art, daß die Resultate nicht zu einer annähernd richtigen Einsicht in die Verhältnisse genügten.

Die Berechnung der Reihen habe ich in folgender Weise durchgeführt. Ich setze  $n = \frac{K}{L}$ , trenne in  $L$  die unbekannte äquivalente Länge der Spirale (I oder II)  $= x$  von der bekannten Länge des Bügels  $= l$  (denn diese wird durch das Eisendrahtbündel nicht gestört) und bilde aus den 7 Beobachtungen die 7 Gleichungen  $K = nx + nl$ , also aus der ersten der beiden oben vollständig mitge-

theilten Reihen die 7 Gleichungen

$$K = 1,031 x + 1,907$$

$$K = 0,997 x + 5,085$$

$$K = 0,944 x + 8,590$$

$$K = 0,910 x + 11,411$$

$$K = 0,847 x + 14,941$$

$$K = 0,735 x + 20,345$$

$$K = 0,561 x + 31,052.$$

Aus ihnen berechne ich nach der Methode der kleinsten Quadrate  $K$  und  $x$ . Diese Berechnung bietet schon von Schließungsbogen (2) an Schwierigkeiten dar, weil kleine Beobachtungsfehler besonders bei Bügel 7 einen nicht unbedeutenden Einfluß auf die Werthe von  $K$  und  $x$  ausüben.

Die folgenden Tabellen enthalten sämtliche Reihen, doch der Kürze halber nur die aus  $\vartheta$  und  $\vartheta'$  gezogenen Mittelwerthe von  $n$  als beobachtet und daneben  $n$  nach der Formel berechnet; darunter  $K$  und die äquivalenten Längen der Spiralen I und II.

2 Fl. Hptdr. 3<sup>m</sup>,8 + I. Nbrd. II.

	$D = 32$		$D = 40$		$D = 48$	
Büg.	$n$ beob.	$n$ ber.	$n$ beob.	$n$ ber.	$n$ beob.	$n$ ber.
1	1,043	1,057	1,031	1,050	1,027	1,047
2	1,016	1,009	0,997	0,998	0,985	0,992
3	0,957	0,956	0,944	0,940	0,932	0,927
4	0,920	0,915	0,910	0,896	0,889	0,880
5	0,862	0,860	0,847	0,837	0,821	0,817
6	0,774	0,769	0,735	0,741	0,715	0,716
7	0,591	0,595	0,561	0,564	0,529	0,535
	$\Pi = 67,1$	$K = 72,9$	$\Pi = 60,2$	$K = 65,1$	$\Pi = 54,0$	$K = 58,5$

1 Fl.  $D = 48$   $n = 1,044$  1,006 0,951 0,908 0,829 0,720  $\Pi = 54,1$   $K = 59,5$

2 Fl. Hptdr. 3<sup>m</sup>,8 + II. Nbrd. I.

	$D = 32$		$D = 40$		$D = 48$	
Büg.	$n$ beob.	$n$ ber.	$n$ beob.	$n$ ber.	$n$ beob.	$n$ ber.
1	0,816	0,817	0,803	0,802	0,790	0,786
2	0,785	0,784	0,772	0,768	0,757	0,751
3	0,752	0,747	0,731	0,729	0,706	0,710
4	0,716	0,717	0,700	0,699	0,679	0,679
5	0,679	0,678	0,656	0,659	0,635	0,637
6	0,604	0,612	0,585	0,591	0,562	0,568
7	0,485	0,482	0,465	0,462	0,439	0,436
	$I = 75,1$	$K = 62,9$	$I = 70,7$	$K = 58,2$	$I = 64,7$	$K = 52,4$

1 Fl.  $D = 48$   $n = 0,793$  0,767 0,720 0,691 0,647 0,569  $I = 63,8$   $K = 52,5$



2 Fl. Hptdr. 114<sup>m</sup>,8 + 1. Nbrdr. II.

	$D = 32$		$D = 40$		$D = 48$	
Büg.	<i>n</i> beob.	<i>n</i> ber.	<i>n</i> beob.	<i>n</i> ber.	<i>n</i> beob.	<i>n</i> ber.
1	1,050	1,059	1,038	1,056	1,030	1,047
2	1,024	1,030	1,012	1,020	1,007	1,014
3	0,999	0,998	0,989	0,987	0,981	0,976
4	0,979	0,971	0,970	0,958	0,956	0,946
5	0,940	0,934	0,935	0,917	0,920	0,904
6	0,879	0,868	0,851	0,846	0,843	0,831
7	0,721	0,727	0,690	0,697	0,673	0,680
	$\Pi = 115,3 \quad K = 124,1$		$\Pi = 102,0 \quad K = 109,7$		$\Pi = 97,2 \quad K = 103,7$	

1 Fl.  $D = 48 \quad n = 1,041 \quad 1,019 \quad 0,985 \quad 0,966 \quad 0,929 \quad 0,852$   
 $0,683 \quad \Pi = 99,2 \quad K = 106,9$

2 Fl. Hptdr. 114<sup>m</sup>,8 + II. Nbrdr. I.

	$D = 32$		$D = 40$		$D = 48$	
Büg.	<i>n</i> beob.	<i>n</i> ber.	<i>n</i> beob.	<i>n</i> ber.	<i>n</i> beob.	<i>n</i> ber.
1	0,841	0,848	0,832	0,844	0,823	0,835
2	0,830	0,830	0,819	0,824	0,810	0,813
3	0,806	0,808	0,804	0,801	0,787	0,788
4	0,790	0,790	0,790	0,782	0,775	0,766
5	0,774	0,765	0,764	0,756	0,747	0,740
6	0,723	0,720	0,708	0,708	0,697	0,690
7	0,616	0,619	0,602	0,604	0,577	0,582
	$I = 142,5 \quad K = 122,5$		$I = 133,3 \quad K = 114,0$		$I = 121,2 \quad K = 102,7$	

1 Fl.  $D = 48 \quad n = 0,838 \quad 0,824 \quad 0,799 \quad 0,776 \quad 0,749 \quad 0,698$   
 $0,577 \quad I = 111,3 \quad K = 96,1$

2 Fl. Hptdr. 255<sup>m</sup>,0 + I. Nbrdr. II.

$D = 32$	Bügel	<i>n</i>	$\Pi$	$K$
	1	1,035		
	7	0,755	142,0	148,8
	1	1,036		
40	7	0,747	135,8	142,6
	1	1,033		
48	7	0,734	129,4	135,5
	1	1,028		
4 Fl. 32	7	0,762	151,4	157,5

2 Fl. Hptdr. 255<sup>m</sup>,0 + II. Nbrdr. I.

$D = 32$	Bügel	<i>n</i>	$I$	$K$
	1	0,834		
	7	0,647	183,1	153,2
	1	0,832		
40	7	0,636	171,2	144,0
	1	0,828		
48	7	0,629	167,7	140,2
	1	0,826		
4 Fl. 32	7	0,651	197,6	164,7.

Da, wie ich oben bemerkt habe, die Rechnung bei Schliessungsbogen (2) Schwierigkeiten darbot, und die Resultate doch hauptsächlich nur durch die beiden Beobachtungen Bügel 1 und Bügel 7 bestimmt wurden, so habe ich bei Schl. (3) nur diese beiden Beobachtungen angestellt. Aus beiden erhält man mit 2 Flaschen in Schl. (2).

Hptdr. I.			Hptdr. II.		
$D = 32$	40	48	$D = 32$	40	48
$II = 115,4$	104,2	99,0	$I = 144,6$	138,1	123,6
$K = 123,1$	110,1	103,9	$K = 123,2$	116,5	103,2.

Wie man sieht, fällt die Differenz gegen die vorher mitgetheilten Werthe noch in die Gränzen der Beobachtungsfehler.

Nach den so eben mitgetheilten Tabellen stimmt die Berechnung von  $n$  mit der Beobachtung ziemlich genau überein, nur der Werth bei Bügel 1, auch bei 2 ist in der Regel etwas zu groß; die Berechnung würde genügen, wenn wir nicht nachweisen könnten, daß sie Fehlern unterliegt, die bei den bedeutenden Werthen von  $K$  und  $x$  nur nicht merklich hervortreten. Das merkwürdigste Resultat aus diesen Reihen ist nämlich, daß durch das Eisendrahtbündel die inducirende Kraft  $K$  der Spiralen so sehr gegen den constanten Werth 10,04 in Abschnitt 1 gesteigert wird, mit der Ladung  $D$  etwas abnimmt, dagegen mit der Verlängerung des Schliessungsbogens nicht unbeträchtlich wächst, während die Capacität der Batterie keinen oder nur einen geringen Einfluß ausüben dürfte. Da nun zum Hauptdraht noch die äquivalente Länge der in ihm befindlichen Spirale hinzukommt, und diese je nach der Länge des die andere Spirale schliessenden Bügels verschieden ist, indem sie bei einem kleinern Werthe von  $n$  größer ausfällt <sup>1)</sup>, so stellen die Reihen einen Complex

1) Nach Abschn. I S. 481 ist die äquivalente Länge von I (II) d. h.

wenn II geschlossen ist  $= L_1 - \frac{K_1 K_2}{L_2 + l}$  und von II (I)  $= L_2 - \frac{K_1 K_2}{L_1 + l}$ ,

worin  $L_1$  und  $L_2$  die aus den Reihen bestimmten äquivalenten Längen von I und II bezeichnen,  $K_1 K_2$  die Inductionscoefficienten, je nach-

von Beobachtungen dar, in denen der Schließungsbogen nach und nach gröfser wird, in denen daher auch  $K$  und  $x$  zunehmen; denn  $x$  die äquivalente Länge von I oder II ist gleich der Summe ihrer natürlichen Länge und der als Länge ausgedrückten Induction von Windung auf Windung, die offenbar gröfser wird, wenn die inducirende Kraft  $K$  zunimmt. Vorher ist bemerkt worden, dafs  $K$  und  $x$  hauptsächlich von den beiden Beobachtungen Bügel 1 und Bügel 7 abhängen; im ersten Fall ändert sich  $n$  nur wenig, somit wird Bügel 7 den Ausschlag geben. Man wird wenig fehl gehen, wenn man die berechneten Werthe von  $K$  und  $x$  zu einem Schließungsbogen gehörig ansieht, in welchem die äquivalenten Längen I (II) und II (I) sich auf den Fall mit Bügel 7 beziehen; es wären dies die größten Längen, welche sie in den 7 zu einer Reihe vereinigten Beobachtungen annehmen.

Noch ist zu beachten, dafs vornehmlich bei dem Schließungsbogen (1) die beiden Werthe von  $K$  für die Induction von I auf II und von II auf I nicht ganz übereinstimmen. Der Grund zu dieser Abweichung von Abschnitt I liegt hauptsächlich in der ungleichen Länge des Schließungsbogens in beiden Fällen, da I (II) eine gröfsere äquivalente Länge als II (I) hat, ein anderer Grund liegt wohl darin, dafs bei der Induction von II auf I der Widerstand von dem kürzesten Bügel an gröfser ist, und dafs dieser Widerstand den Werth von  $K$  und in Folge davon auch den von  $x$  verkleinert. Die Sache läfst sich erst gründlicher erwägen, wenn der Widerstand bekannt ist, deshalb werde ich hierauf später mit einigen Worten eingehen.

Eine besondere Schwierigkeit bietet noch die Frage, ob zur Vergleichung der  $K$  bei den 3 ungleich langen

dem I auf II oder II auf I inducirt; da  $\frac{K_1}{L_2 + l} = n_1$ , und  $\frac{K_2}{L_1 + l} = n_2$ , ist, auch hier  $n_1$  und  $n_2$  für die Induction von I auf II und II auf I geschieden, so ist in einfacherer Formel I (II) =  $L_1 - K_2 n_1$  und II (I) =  $L_2 - K_1 n_2$ .

Schließungsbogen der frühere constante Werth 10,04 in Abzug zu bringen ist oder nicht. Für die letztere Ansicht spricht, daß hier der Strom jedenfalls anders beschaffen sein muß als früher, sonst könnte er keine grössere Inductionskraft besitzen, für die andere, daß mit Verkleinerung des Eisendrahtbündels  $K$  abnimmt, aber 10,04 als äussersten Gränzwert nicht überschreiten kann. Eine sichere Entscheidung weifs ich bis jetzt nicht zu treffen, nur so viel steht fest, daß irgend eine Verkleinerung von  $K$  nöthig ist, da 22 Windungen das Eisendrahtbündel nicht decken. Unter den vorliegenden Verhältnissen sollen für die 3 Schließungsbogen die Werthe von  $K$  einmal unverändert bleiben und zweitens um 10,0 verkleinert werden; ebenso mögen für die Schließungsbogen (1) (2) (3) die Mittelwerthe von  $K_1$  und  $K_2$  genommen werden; es kommt doch zunächst nur auf eine feste vorläufige Orientirung an, denn zu genauern Resultaten sind die Reihen unter bessern Vorkehrungen noch einmal zu repetiren, wozu die vorliegenden die nöthigen Fingerzeige geben.

Die oben mitgetheilten Reihen liefern folgende Mittelwerthe von  $K$ .

	$D = 32$	40	48
Schlb. (1) $K_{(1)} =$	67,9	61,7	55,5
(2) $K_{(2)} =$	123,3	111,9	103,2
(3) $K_{(3)} =$	151,0	143,3	137,8.

Die äquivalenten Längen der beiden Spiralen berechnen sich, wenn die eine mit Bügel 7 geschlossen ist und der Mittelwerth von  $K$  benutzt wird, zu

	$D = 32$	40	48		
Schlb. (1) I (II) =	34,9	36,1	35,3	Mittel 35,4	} 33,6 <sup>1)</sup>
II (I) =	34,2	31,5	29,6	„ 31,8	
(2) I (II) =	53,6	56,1	51,8	„ 53,8	} 45,4
II (I) =	39,4	34,8	36,7	„ 37,0	
(3) I (II) =	69,2	64,3	66,7	„ 66,7	} 55,3.
II (I) =	44,5	44,8	42,7	„ 44,0	

1) Daß beide Längen fast übereinstimmen, bewirkt der Mittelwerth  $K$ , durch welchen II (I) zu groß, I (II) zu klein ausfällt.

Hiernach sind die mittlern Längen von Schl. (1) =  $3^m,8 + 33,6 = 37,4$ , von Schlb. (2) =  $114^m,8 + 45,4 = 160,2$ , von Schlb. (3) =  $255^m,0 + 55,3 = 310,3$ .

Folgen die Reihen einem einfachen Gesetz, so verhalten sich

$$K_{(1)} : K_{(2)} : K_{(3)} = \sqrt[3]{\text{Schlb. (1)}} : \sqrt[3]{\text{Schlb. (2)}} : \sqrt[3]{\text{Schlb. (3)}}$$

Man hat

	$D = 32$	40	48	
$K_{(1)}^3 : K_{(2)}^3 = 1 : 3,30$	3,29	3,46	Mittel	3,35
oder $10,0 \text{ ab} = 1 : 3,83$	3,88	4,19	"	3,97
$K_{(1)}^3 : K_{(3)}^3 = 1 : 4,94$	5,39	6,16	"	5,50
oder $10,0 \text{ ab} = 1 : 5,93$	6,65	7,89	"	6,82.

(Schluss im nächsten Heft.)

## VII. Ueber die thermische und mechanische Ausdehnung fester Körper; von A. Kurz.

Als Kupffer<sup>1)</sup> aus dem Vergleiche jener zwei Ausdehnungen das mechanische Wärmeäquivalent ableiten wollte, hat ihm wohl auch die ungefähre Uebereinstimmung seiner vier Resultate mit der von anderwärts her bekannten Zahl die Verwechslung von Arbeit und Kraft verhüllt, welche in dem bloßgelegten Trugschlusse liegt:

Eine Wärmeeinheit bewirkt die Ausdehnung  $\frac{\alpha}{cs}$ , wo  $\alpha$  der lineare Ausdehnungscoefficient,  $c$  die spezifische Wärme,  $s$  das spezifische Gewicht bedeutet;

Ein Kilogramm Belastung bewirkt die Ausdehnung  $\frac{1}{2}\beta$ , wo  $\beta$  der Elasticitätscoefficient;

Also ist das mechanische Aequivalent

$$\frac{\alpha}{cs \cdot \frac{1}{2}\beta},$$

1) Diese Ann. Bd. 86, S. 310, (1852).



Für Eisen, Messing, Platin, Silber findet man hieraus mit den von Kupffer benutzten Zahlen beziehungsweise 500, 446, 414, 452.

Wegen des  $\frac{1}{2}\beta$  habe ich in meiner Umrechnung und Kritik dieser Arbeit<sup>1)</sup> erwähnt, wie man mit der Wertheim'schen statt der Poisson'schen Annahme (bezüglich der mit der Längenzunahme zugleich stattfindenden Querschnitts-Abnahme)  $\frac{1}{3}\beta$  setzen müßte; daß aber noch wahrscheinlicher dafür verschiedene Körper verschiedene Coefficienten sich ergeben dürften. Siehe Kirchhoff<sup>2)</sup>, dessen experimentelle Resultate für den Stahl  $(1 - 2.0,294)\beta$  und für Messing  $(1 - 2.9,387)\beta$  mir damals unbekannt waren<sup>3)</sup>.

Meine Aufmerksamkeit war wieder auf die Sache gelenkt worden durch die Lectüre von Buff's Notiz „Ueber die Ausdehnungswärme fester Körper“<sup>4)</sup>. Da wird die Wärmemenge, welche nöthig ist um die Cubikeinheit gerade so stark auszudehnen, als es 1 Kilogramm per Qdrtm., aber je an den drei Würfelseiten angebracht, vermag, mit Beibehaltung obiger Bezeichnung

$$\frac{cs \cdot \frac{1}{3}\beta}{\alpha};$$

Buff multiplicirt selbe dann mit dem mechanischen Wärmeäquivalente, und dividirt diese Arbeitsmenge in die äußere Arbeit, welche in der Fortrückung jener drei Kilogramme besteht. Dieses Verhältniß ist augenscheinlich von  $\beta$  unabhängig; Buff berechnet es für sechs Metalle und für Glas und Wasser; dasselbe hat aber mit der mechanischen Wärmetheorie nicht viel zu schaffen, da im einen Falle der Würfel um  $\frac{1}{3}\frac{\beta^0}{\alpha}$  wärmer wird, im andern Falle etwas kälter, nach der weiter unten noch anzuführenden Thomson'schen Formel, welche nebst ihren Verificationsver-

1) Zeitschr. d. Math. u. Phys. von Schlömilch, Jahrg. 1865, S. 428.

2) Diese Ann. Bd. 108, S. 369. 1859.

3) Man müßte sogar  $\frac{1}{2}\beta$  mit  $\alpha$  vergleichen, oder die beiden kubischen Ausdehnungen  $\frac{1}{3}\beta$  mit  $3\alpha$ .

4) Diese Ann. Bd. 144, S. 629. 1872.

suchen dem Autor entgangen zu seyn scheint, da er sagt: „Hieraus erklärt es sich, warum es bisher nicht gelingen konnte, die Temperatur eines festen Körpers durch Verdichtung zu erhöhen.“

Am Ende des Jahres 1865 erschien Edlund's Bericht über seine Versuche und Rechnungen hinsichtlich „der bei Volumänderung der Metalle entstehenden Wärme-Phänomene und des mechanischen Wärmeäquivalents, unabhängig von der innern Arbeit des Metalls“<sup>1)</sup>. Edlund bestimmt darin (§ 6) das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit  $A$  mittelst der Thomson'schen Formel

$$dT = -A \frac{\alpha T}{c w} dp,$$

indem er als Belastung eines Stahldrahtes  $dp = 22,56$  Kilogramm anwendet und die Temperaturerniedrigung  $dT$  auf thermo-elektrischem Wege gleich  $0,3282^\circ\text{C}$ . findet;  $T = 294^\circ$  ( $21^\circ\text{C}$ .);  $\alpha = 0,00001079$ ;  $c = 0,1138$ ; und das Gewicht eines Meter Drahtes  $w = 0,007189$ . Dieser einzige Fall lieferte  $A = \frac{1}{683}$  statt  $\frac{1}{424}$ , welche Abweichung der innern Arbeit zugeschrieben wird, die „beim Volumzuwachs der Metalle eine Erhöhung der Temperatur verursacht, zum Betrage von mehr als  $\frac{1}{3}$  der Temperaturvariationen, die entstanden seyn würden, wenn keine innere Arbeit stattgefunden hätte.“

Paul de Saint-Robert bestreitet diese Auslegung<sup>2)</sup> und möchte die ganze Abweichung eher einem veränderten  $\alpha$  zuschreiben; er führt an, daß Joule's Versuche vom Jahre 1858 die Thomson'sche Formel bestätigt hätten<sup>3)</sup>.

Im § 8 wird für einen Silberdraht  $dT$  aus der Thomson'schen Formel berechnet, mit Beibehaltung des  $A$

1) Diese Ann. Bd. 126, S. 539. 1865. Die im Texte weiter vorkommenden §§ beziehen sich auf diese Abhandlung.

2) *Annales de phys. et de chim.* Tome 14. 1868.

3) Joule, das mechanische Wärmeäquivalent, gesammelte Abhandlungen, deutsch von Sprengel 1872, mit Vorrede von Joule 1871. In diesem Buche sind keine derartigen Versuche besprochen; das jüngst vorkommende Datum der Abhandlung ist 1851.

$= \frac{1}{883}$ ; dieselbe thermo-elektrische Anzeige  $m$  fand Edlund, wenn der Draht sich unter Verrichtung der gleich großen äusseren Arbeit zusammenzieht; eine grössere  $n$  aber, wenn der Draht sich ohne solche Arbeit zusammenzog; so daß die letztere der Temperaturzunahme entspricht  $dT' = \frac{n}{m} dT$ , und der genannten äusseren Arbeit die Temperaturzunahme  $dT' - dT = \frac{n-m}{m} dT$ . Der Hebelzug betrug  $k = 22,56$  Kilogramm am Anfange, 0 am Ende der Verkürzung um  $l = 0,001497$  Meter, so daß Edlund aus der Gleichung

$$A' \cdot \frac{k \cdot l}{2} = \frac{n-m}{m} dT \cdot c \cdot w \cdot L \quad (L \text{ die totale Länge})$$

berechnete  $A' = \frac{1}{443,6}$ .

Setzt man aber nun für  $dT$  den Thomson'schen Ausdruck, worin  $\alpha$ ,  $c$ ,  $w$  jetzt für den Silberdraht gelten, und  $dp = k$  ist, so erhält man

$$A' \cdot \frac{1}{2} \cdot l = \frac{n-m}{m} A \cdot T \cdot \alpha \cdot L,$$

und ersieht daraus, daß die theoretische Forderung  $A = A'$  das Wärmeäquivalent ganz aus dieser Gleichung verschwinden macht. Hiemit stimmt also dieser Versuch des Silberdrahtes in nicht höherem Grade überein als der obige Versuch des Stahldrahtes mit der Thomson'schen Formel. (Auf dieselbe Weise wie beim Silberdraht fand Edlund noch für Kupferdraht  $A' = \frac{1}{436}$  und für Messingdraht  $\frac{1}{428}$ .)

Noch erwähne ich des § 7, in welchem Edlund das Verhältniß der beiden specifischen Wärmen für die genannten vier Metalle und noch für Platin und Gold zu bestimmen sucht auf folgende Weise:

Das Gewicht  $\frac{9\alpha}{\beta}$  vermag das Metall um ebensoviel zu verlängern als der Temperaturzuschuss  $1^\circ$  (s. Anmerk. 4); dieses Gewicht statt  $dp$  in die Thomson'sche Formel gesetzt nebst  $A = \frac{1}{883}$  lieferte  $dT$ , welches Edlund werthete in

$$\frac{c}{c_1} = \frac{1}{1 - dT}.$$

Hiegegen ist Aehnliches einzuwenden wie oben zu der in Anmerkung 5 citirten Abhandlung; ferner wieder der Gebrauch von  $\frac{1}{\beta w}$ ; überhaupt lautet die Formel der mechanischen Wärmetheorie da

$$c - c_1 = A \frac{T \alpha^2}{\beta w},$$

während durch Substitution von  $dT$  aus der Thomson'schen Formel in die vorhergehende von Edlund benutzte sich ergibt:

$$c - c_1 = A \frac{T \cdot 9 \alpha^2}{\beta w}.$$

Schlussfolgerung. Wenn man Resultate, welche um mehr als die Hälfte größer sind als die Theorie aussagt, ausschließt, so stehen die festen Körper im Obigen noch außerhalb der Theorie.

Augsburg am 9. Februar 1873.

### **VIII. Zur Frage über die Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie; von F. v. Kobell.**

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Sitzungsber. d. Bayersch. Akad. 1872.)

**W**enn man in den chemischen Formeln nur die verbundenen Elemente angiebt und die Anzahl ihrer Atome, so läßt man die Frage, wie sie zu näheren Verbindungen geeinigt seyen, offen; wenn man die nächst näheren Verbindungen berücksichtigt, so liefert man das Material zu einer rationellen Formel, welche verschieden construiert werden kann, je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, und je nach den Zwecken, welchen eine solche Formel dienen soll. Dafs daher, besonders für

complicirte Mischungen die verschiedensten Formeln aufgestellt werden können, ist selbstverständlich und ebenso, daß die des Theoretikers und die des Praktikers in der Chemie sehr verschieden seyn können. Natürlich müssen sie sich alle durch Rechnung in einander verwandeln und auf die Resultate der Analyse, welche sie beleuchten sollen, zurückführen lassen. Die Anhänger der sog. modernen Chemie wollen die bisherigen Formeln des Systems von Berzelius nicht mehr gelten lassen und die Mineralogie soll ihre atomistisch-empirischen oder weiter gehend ihre zu theoretischen Betrachtungen und Speculationen entworfenen rationellen Formeln gebrauchen. Ich habe mich über die Einführung solcher modernen Formeln in die Mineralogie bereits früher bei Besprechung der Typentheorie<sup>1)</sup> geäußert, es sey hier ein weiterer Beitrag zur Beurtheilung der Frage gegeben.

Die bisherige Formel des Schwerspath's (Baryt der Mineralogen) war  $\text{BaS}$  und berechnete sich daraus einfach und mit einer betreffenden Analyse vergleichbar:

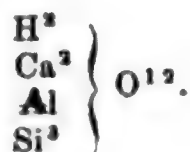
Schwefelsäure	34,2
Baryterde	. 65,8
	<hr/> 100,0.

Die moderne Formel ist  $\frac{\text{Ba}}{(\text{SO})} \left\{ \text{O}^2 \right.$ , womit man sagen will, bemerkt Rammelsberg, „daß ein Molekül (2 Atome)

- 1) H. Kolbe sagt in seiner Abhandlung „Moden der modernen Chemie“ (1871) über die in Mode gekommene Gerhardt'sche Typentheorie: „Wer damals die Mode nicht mitmachte, gar ihr opponirte, galt als chemischer Sonderling, und ich erinnere mich noch sehr wohl, daß manche mitleidig auf mich herabsahen, weil ich jene Typentheorie nicht annehmen wollte, und ihr als bloßem Classificationsschema gar den wissenschaftlichen Werth absprach. Jetzt wird nicht mehr davon geredet, sie ist aus der Mode gekommen; es gehört aber keine prophetische Gabe dazu, vorauszusagen, daß die Moden der modernen Chemie in kurzer Zeit dasselbe Schicksal haben werden. Die jetzt ihre Liebhaber und Verehrer sind, werden sie nächstens wieder verlassen.“ Vergl. meine Abhandlung „Ueber die typischen und empirischen Formeln in der Mineralogie.“ Sitz. Ber. d. k. bay. Akad. d. Wiss. 1867.



Sauerstoff einerseits ein Atom Baryum, andererseits die Atomgruppe  $\text{SO}^2$  (das Radikal der Schwefelsäure bindet <sup>1)</sup>).“ Die alte Formel zeigt bereits im Zeichen die Verbindungen, welche hier gemeint, aber nicht vollzogen dargestellt werden. Ebenso ist es bei den kohlsauren Verbindungen. Die alte Formel des Witherit  $\text{Ba}\ddot{\text{C}}$  wird modern  $\text{Ba} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Ba} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2$  geschrieben. Die Formel  $\text{Ba}\ddot{\text{C}}$  bedarf keiner weiteren Erläuterung, die moderne muß analog der für den Baryt gedeutet werden. Es handelt sich wesentlich darum, ob die näheren Verbindungen, wie sie die alten Formeln angeben, in einem fraglichen Gemisch existiren, oder ob sie nur ihren Elementen nach darin enthalten sind oder so enthalten angenommen werden sollen. Die Entscheidung kann in manchen Fällen experimentell erholt werden. Das starke Festhalten des Wassers bei gewissen Silicaten, wenn sie zum Glühen erhitzt werden, führte zu dem Gedanken, daß solches Wasser nur seinen Elementen nach im Silicat enthalten sey und erst beim Glühen die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff stattfindet <sup>2)</sup>. Ram-melsberg, welcher diese Hypothese aufstellte, hat daher, um ein Beispiel anzuführen, für den Prehnit die Formel geschrieben:



Es ist kein Zweifel, daß, wenn solcher Wasserstoff ein Mischungstheil des Prehnit's wäre, sich beim Glühen mit dem zugehörigen, in nächster Nähe befindlichen Sauerstoff, Wasser bilden muß; es muß aber analog und bekanntem Verhalten gemäß dann auch die Oxydation des Silicium's zu Kieselerde, die des Aluminiums zu Thonerde und die

1) Ueber die Beziehungen der Chemie zur Mineralogie. Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin. 1870. H. 15. p. 830.

2) Vergl. meine Abhandlung „Ueber das Wasser der Hydrosilicate.“ Sitzungsber. d. Akad. 1869.

des Calcium's zu Kalkerde stattfinden. Ein geglühter Prehnit konnte also nicht Si, Al, Ca, als solche neben dem Sauerstoff, sondern nur in Verbindung mit ihm enthalten. Da der Vorgang solcher Oxydation auch bei den wasserfreien Silicaten beim Glühen der nämliche wäre, so hätte ein geglühter Orthoklas nicht die Formel  $Ka^2 Al Si^6 O^{16}$ , sondern wäre  $Ka^2 O \cdot Al O^3 \cdot 6 Si O^2$ ; manche Species der Silicate der Laven müßten ohnehin als geglühte angesehen werden. Ebenso muß man annehmen, daß ein geglühter Witherit nicht  $\left. \begin{smallmatrix} Ba \\ CO \end{smallmatrix} \right\} O^2$  seyn werde, sondern die Verbindungen BaO und  $CO^2$  in ihm vollzogen seyen. Es wird aber kaum einen Chemiker geben, welcher behaupten oder beweisen wollte, daß ein ungeglühter Orthoklas- oder Witheritkrystall eine andere chemische Constitution habe, als ein geglühter<sup>1)</sup>. Diese Verhältnisse sprechen doch wohl zu Gunsten der alten Formeln und berechtigen die Mineralogen sie den modernen vorzuziehen.

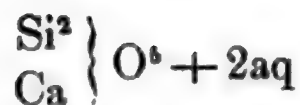
Für die wasserhaltigen Verbindungen erweitert sich das Feld der Formeln und besonders durch die Annahme des sog. Krystallwassers, da von dem vorhandenen Wasser je nach den Ansichten und Formelconstructionen bald ein größerer, bald ein kleinerer Theil als solches erklärt und von der eigentlichen Verbindung ausgeschlossen wird. Man will nämlich solches Krystallwasser nur als ein indifferentes Anhängsel zum eigentlichen Hydrat betrachten. Ich habe in einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> darzuthun gesucht, daß alles Wasser, welches eine wasserhaltige Species enthält (das hygroskopische natürlich ausgenommen) zu ihrer chemischen Constitution gehöre, und daß das sog. Krystallwasser weiter nichts ist als Wasser, welches fortgeht, wenn ein Hydrat durch erhöhte Temperatur oder auf sonstige Weise in ein

1) Der Grossular und ähnliche Silicate zeigen wohl nach dem Glühen oder Schmelzen ein anderes Verhältniß der Löslichkeit in Säuren, als vorher, das ist aber Folge des Ueberganges zum amorphen Zustand, nicht einer Veränderung der Mischung.

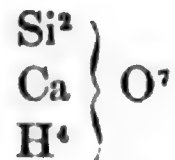
2) „Ueber Krystallwasser.“ Sitzungsber. d. Akad. 1869. (Ann. Bd. 141 S. 446.)

anderes oder drittes, vielleicht auch viertes Hydrat etc. überergeht oder schliesslich eine wasserfreie Verbindung liefert. Es mag den dort angeführten Beispielen hier noch eins beigelegt werden. Ich fand unter sog. Zeolithen der hiesigen Staatssammlung ein Mineral von der Disko-Insel bei Grönland, welches durch die Analyse als ein wasserhaltiges Kalksilicat von der Formel  $\text{Ca}^3 \text{Si}^4 + 6 \text{H} = \text{Ca}^3 \text{Si}^6 + 6 \text{H}$  erkannt wurde und von mir den Namen Okenit erhielt. Dieses Mineral ist später auch auf den Faroer-Inseln entdeckt und mehrfach von Connel, Würth, Hauer u. a., mit gleichen Resultaten analysirt worden. E. Schmid<sup>1)</sup>, welcher es im Jahre 1865 analysirte, bestimmte den Fortgang des Wassers im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure und in erhöhter Temperatur und zeigte, daß die angeführte Verbindung dabei die Hydrate  $\text{Ca}^3 \text{Si}^6 + 5 \text{H}$  und  $\text{Ca}^3 \text{Si}^6 + 4 \text{H}$  liefere. Es ist nun ziemlich der Willkühr überlassen, was man von diesem Wasser als Krystallwasser bezeichnen, oder auch ob man gar kein Krystallwasser annehmen will, ich sage, es sey der Willkür überlassen, weil man die Gränzen der Temperatur die das Ausscheiden von Krystallwasser veranlassen kann, von 0° bis über 200° angegeben findet. Die Mineralogen haben im Allgemeinen eine Scheidung von Constitutions- und Krystallwasser in den gebrauchten Formeln nicht bezeichnet und so sind diese, wenn sie sonst annehmbar, für die Hydratspecies zu großem Vortheil der Uebersicht und des Verständnisses bei den Autoren meistens dieselben und ihre Berechnung läßt sich unmittelbar mit den Resultaten einer Analyse vergleichen. Bei den modernen chemischen Formeln ist das nicht der Fall und ändert sich natürlich die Formel, wenn nur ein Theil des Wassers als Constitutionswasser bestimmt wird oder wenn alles als solches erklärt oder auch für Krystallwasser in Anspruch genommen wird. Wenn in Okenit alles Wasser Krystallwasser ist, so ist die moderne Formel (mit  $\text{Si}$ )

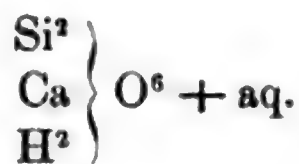
1) Diese Annalen Bd. CXXVI, S. 143.



wenn aber das Wasser Constitutionswasser seyn soll, so ist die Formel



Natürlich ändern sich die Formeln weiter, wenn beide Wasserarten angenommen werden. So giebt Rammelsberg die Formel



Man erhält daraus

Silicium	.	.	26,76
Calcium	.	.	18,79
Wasserstoff	.		0,93
Sauerstoff	.		45,07
Wasser	.	.	8,45
			<hr/> 100,00.

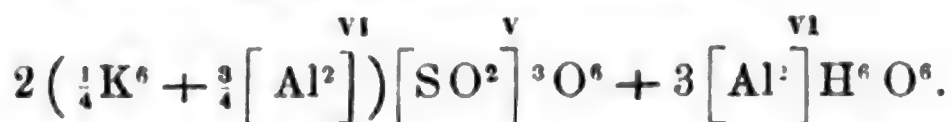
Will man diese Angaben der Formel mit den Resultaten einer betreffenden Analyse vergleichen, so muß man sie wieder auf Kieselerde, Kalkerde und Wasser umrechnen, es wäre denn daß die Analytiker die Originalanalyse auch in ähnlicher Weise bekannt machten<sup>1)</sup>, wo sie dann ihrerseits die umgekehrte Rechnung zu führen hätten, denn keiner stellt bei der Analyse Silicium dar oder Calcium oder den zugehörigen Sauerstoff etc.

Man erkennt aus dem Gesagten, daß für die Mineralogie die empirischen Formeln in der Art zu schreiben seyen, daß bei den Oxydverbindungen die Oxyde bestimmt

1) Es liegen auch darin Proben vor und Arzruni macht die Analyse eines Cölestins mit den Angaben bekannt:

SO <sub>4</sub>	=	52,685
Sr	=	46,715
Ca	=	0,239
<hr/> 99,639.		

bezeichnet werden und manche Mineralogen haben sie auch schon so geschrieben; will man dann damit eine rationelle Formel bilden, so liegt nahe, daß man vielfach auf die alten Formeln zurückkommen wird, die man zu eilig über Bord geworfen hat, und welche bisher für die Theorie und Praxis sehr gute Dienste geleistet haben<sup>1)</sup>. Man vergleiche in dieser Beziehung die bisher übliche Form für den Alunit =  $\text{K}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{S}} + 3\ddot{\text{A}}\ddot{\text{S}} + 6\text{H}^2$ ) mit der modernen, wie sie D'Achiardi in seiner *Mineralogia di Toscana* aufstellt:



Beide Formeln geben (die moderne wie man sieht mit allerlei Umwegen) die einer Analyse vergleichbare Mischung mit

Schwefelsäure	38,52
Thonerde . .	37,12
Kali . . .	11,36
Wasser . .	13,00
	<hr/> 100,00.

Ich stimme Blomstrand vollkommen bei, wenn er in seinem Buche „Die Chemie der Jetztzeit“ (S. 64) sagt: „daß die Mineralogen ex professo die künstlich aussehenden und außerdem auf so unsichern Gründen fußenden, streng atomistischen Formeln der complicirteren Silicate den älteren vorziehen werden, halte ich für sehr zweifelhaft. Formeln dieser Art können sehr wohl zu immerwährendem Verbessern dem theoretisirenden Chemiker überlassen bleiben. Man könnte dann der Consequenz wegen auch bei den einfacher zusammengesetzten Verbindungen

- 1) Glücklicherweise hat sich die mineralogische Nomenclatur unabhängig von der speciell-chemischen gestellt und wird also nicht berührt, ob die Chemie den Anglesit schwefelsaures Bleioxyd oder schwefelsaures Blei nennt.
- 2) Daß manche die abgekürzte Schreibart  $\text{K}\ddot{\text{a}}$  statt  $\text{K}\ddot{\text{a}}\text{O}$ ,  $\ddot{\text{Al}}$  statt  $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,  $\ddot{\text{Sb}}$  statt  $\text{Sb}^2\text{S}^3$  aufgeben, ist eine Mode, welche für die unorganischen Verbindungen die Formeln ganz unnöthig nur länger und weniger übersichtlich macht.



oder überhaupt bei sämmtlichen Mineralien die alten Formeln behalten und zwar um so mehr, weil ein Jeder, dem es beliebt, durch die einfachste Umschreibung die empirischen Formeln in atomistische überführen kann <sup>1)</sup>.“

Die Umwandlung einer Formel, welche die näheren Oxydverbindungen einer sauerstoffhaltigen Mischung angiebt, in eine atomistische, welche solche nähere Verbindungen zunächst nicht berücksichtigt, kann zur Erklärung von Zersetzungen und Neubildungen, wie bekannt, mit Vorthail gebraucht werden; an sich giebt jedoch für eine normale Species solche Zergliederung in die Elemente, ich möchte sagen nur die Farben, aber nicht das verlangte Bild ihres chemischen Wesens.

---

**IX. Ueber einen neuen Amylalkohol;  
von Dr. G. H. Beignes Bakhoven zu Kampen  
in Holland.**

---

**D**er Zweck der folgenden Untersuchungen war:

1. Die Veränderungen in dem specifischen Drehungsvermögen und der Auflösbarkeit des Baryumamylsulfats kennen zu lernen, wenn man zur Bereitung der Amylschwefelsäure ungleiche Gewichtstheile Schwefelsäure und Amylalkohol bei verschiedenen Temperaturen mit einander mischt.

2. Den von Chapman <sup>2)</sup> eingeschlagenen Weg zu verfolgen, um den Amylalkohol, der keine optische Wirkung ausübt, zu erlangen.

1) Vergl. auch H. Kolbe „Moden der modernen Chemie“ und Fr. Mohr „Mechanische Theorie der chemischen Affinität und die neuere Chemie.“ p. 272.

2) *Proceed of the Royal society XVII, vol. No. 109.*

## I. Baryumamylsulfat.

Zuerst wurde der im Handel vorkommende Amylalkohol durch fractionirte Destillation von Wasser usw. gereinigt und für die Untersuchungen nur der zwischen  $125^{\circ}$  und  $135^{\circ}$  C. übergehende Theil angewandt.

Zwei Amylalkohole von verschiedenem Ursprunge (aus Gerste und Kartoffeln) wurden gebraucht. Der aus Gerste bereitete lenkte die Polarisationssebene in einer Röhre von 500 Mm. um  $-7^{\circ},68$  ab. Wenn man nun annimmt, daß der optisch wirksame Gehalt eines Alkohols, der in einer gleich langen Röhre eine Ablenkung von  $20^{\circ}$  (Pasteur<sup>1)</sup>) giebt, 100 Proc. ist, so war der Gehalt an optisch activem Amylalkohol des erstgenannten 38,4 Proc.; es waren also 61,6 Proc. optisch inactiven Amylalkohols vorhanden. Bei dem zweiten Alkohol (aus Kartoffeln) wurden 23,6 Proc. optisch activen und 76,4 Proc. inactiven Amylalkohols gefunden. Aus dem ersten Alkohol bereitete ich zwei Amylschwefelsäuren, wozu bei der ersten 38,4 Proc. und 61,6 Proc.  $H_2SO_4$ , und bei der zweiten 23,6 und 76,4 Proc.  $H_2SO_4$  angewandt wurden. Also hatte ich vier Mischungen. Ein Theil einer solchen Mischung von Alkohol und Schwefelsäure wurde bei niedriger Temperatur, der übrige Theil ohne Abkühlung bereitet. Nach 2 bis 3 Tagen wurde jede dieser acht Mischungen in Wasser geschüttet. Wie lange sie auch stehen geblieben waren; jedesmal schied sich eine dunkelgefärbte ölichte Flüssigkeit ab, die, leichter als die Auflösung der übrigen Amylschwefelsäure, mit einer Pipette leicht zu entfernen war. Wenn man diese so abgesonderte ölichte Flüssigkeit in Wasser schüttet, und damit schüttelt, erlangt man eine saure Flüssigkeit, aus welcher durch fractionirte Destillation ein Amylalkohol bereitet werden kann, auch entsteht mittelst Baryumcarbonat, nach erzielter Neutralisation, aus dieser ölichten Flüssigkeit Baryumamylsulfat (Salz des Oels).

Ebenso wurde die Auflösung der Amylschwefelsäure in Wasser, welche von der ölichten Flüssigkeit befreit

1) *Compt. rend.* 41, 296.

worden, mit Baryumcarbonat neutralisirt und dadurch ein Baryumamylsulfat erlangt (Salz ohne Oel).

Endlich bildete sich nach Hinzufügung von Baryumcarbonat zu der Auflösung die Amylschwefelsäure in Wasser, ohne Entfernung der ölichten Substanz, ein Baryumamylsulfat (Salz mit Oel).

Aus jeder der acht Mischungen wurden also drei Salze erhalten:

- 1° Salz der ölichten Flüssigkeit
- 2° Salz ohne die ölichte Flüssigkeit
- 3° Salz mit der ölichten Flüssigkeit.

Diese Salze haben dieselbe Zusammensetzung. Sie enthalten 6,2 bis 7 Proc.  $H_2O$  und 44,7 bis 45,67 Proc.  $BaSO_4$ . Bei der Bereitung der Salze wurde nach Neutralisirung der Amylschwefelsäure durch Baryumcarbonat, das gefällte Baryumsulfat abfiltrirt, und das Filtrat bei gelinder Wärme abgedampft. Nach Abkühlung schied das Baryumamylsulfat sich aus und wurde zwischen Filtrirpapier getrocknet. Aus einigen dieser Salze ist später auch der Alkohol bereitet und von diesem letzteren, wie von den Salzen, das specifische Drehungsvermögen bestimmt. Aus den Bestimmungen der Auflöslichkeit der Salze stellte sich heraus, daß diejenigen am meisten auflöslich waren, die durch Neutralisirung der abgesonderten ölichten Flüssigkeit gebildet worden, wenn die Mischung bei niedriger Temperatur stattgefunden hatte. Was die Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens dieser Salze betrifft, so lenkten einige den polarisirten Lichtstrahl nach links, andere nach rechts. Das specifische Drehungsvermögen der Salze war  $\pm 3,7$  mal größer, als dasjenige des aus diesen Salzen bereiteten Alkohols. Das specifische Drehungsvermögen der Salze war ein Maximum, wenn bei der Bereitung 23,6 Proc. oder 38,4 Proc.  $H_2SO_4$  unter Abkühlung angewendet waren. Das Maximum der linken Drehung fand sich bei den so bereiteten Salzen des Oels. Das Maximum der rechten dagegen bei den Salzen ohne Oel. Ein Minimum der Ablenkung wurde bei den

Salzen gefunden, bei denen die dazu angewendete Amylschwefelsäure mit 76,4 Proc. und 61,6 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bereitet war. Aus der mit Wasser geschüttelten ölichten Flüssigkeit läßt sich durch Destillation ein Amylalkohol bereiten.

So war das spec. Drehungsvermögen der Salze, welche bereitet worden:

unter Abkühlung	ohne Abkühlung
1. mit 38,4 Proc. $\text{H}_2\text{SO}_4$	1. mit 61,6 Proc. $\text{H}_2\text{SO}_4$
Salz des Oels — 18,57	Salz des Oels + 0,117
Salz ohne Oel + 9,33	Salz ohne Oel — 0,149
Alkohol aus dem Oel — 4,85.	
2. mit 23,6 Proc. $\text{H}_2\text{SO}_4$	2. mit 76,4 Proc. $\text{H}_2\text{SO}_4$
Salz des Oels — 18,36	Salz des Oels + 0,07
Salz ohne Oel + 9,33	Salz ohne Oel — 0,04.
Alkohol aus dem Salz ohne Oel + 2,47.	

Aus diesen Angaben geht hervor, daß das specifische Drehungsvermögen der links wirksamen Salze zweimal größer als das der rechts wirksamen ist.

Dieses Resultat stimmt mit dem Gesetze der einfachen Multiplen <sup>1)</sup> überein, wie dieses von Prof. E. Mulder angegeben wurde. Wenn man in der Formel  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , das Radical  $\text{OH}$ , als ein Verdünnungsmittel ansieht, würde das spec. Drehungsvermögen von  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  und  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  sich umgekehrt verhalten, wie die Moleculargewichte. Wenn also für  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  (m. g. = 88), das specifische Drehungsvermögen = — 4,85 ist, so ist für  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  (m. g. = 71) das specifische Drehungsvermögen = 6,01.

So wird das specifische Drehungsvermögen für  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  in dem rechts wirksamen Alkohol = 3,06 seyn, wenn für  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  das spec. Drehungsvermögen = + 2,47 ist. Die Drehungsvermögen der rechts und links wirksamen Alkohole verhalten sich also wie  $3,06 : 6,01 = 1 : 1,96$ .

Dieses Verhältniß darf wohl als 1 : 2 angesehen werden.

1) Prof. E. Mulder. Scheikundige Aantekeningen. Deel I, afl. 2. 7.

Für  $\text{Ba} (\text{C}_5 \text{H}_{11})_2 (\text{SO}_4)_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$  ist das Moleculargewicht = 507.

Für  $\text{Ba} (\text{C}_5 \text{H}_{11})_2 (\text{SO}_4)_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$  ist das specifische Drehungsvermögen =  $-18^{\circ},57$ . (Siehe früher.)

Für  $(\text{C}_5 \text{H}_{11})_2$  ist das Moleculargewicht = 142. Also wird das specifische Drehungsvermögen für  $(\text{C}_5 \text{H}_{11})_2$  im Baryumsalze:

$$507 : 142 = x : 18,57 \quad x = 66,30.$$

Bei dem Alkohol, wenn das specifische Drehungsvermögen für  $(\text{C}_5 \text{H}_{11}) = 6,01$  ist, wird dasselbe = 12,02

$$66,30 : 12,02 = 5,51 : 1.$$

Wo also das Verhältniß in dem specifischen Drehungsvermögen von Alkohol und Salz das nämliche 3,7 ist, ist das specifische Drehungsvermögen des Salzes fünfmal gröfser. Auch dieses Resultat wurde durch den Versuch bestätigt. (Siehe früher.)

#### Destillation mit NaOH.

Dafs es einen optisch rechts wirksamen Amylalkohol giebt, kann auch durch folgende Untersuchungen bewiesen werden. Der Theil des Amylalkohols, der zwischen  $125^{\circ}$  und  $135^{\circ}$  übergeht, wurde mit überschüssigem, festem und trockenem Natronhydrat (NaOH) im Oelbade destillirt, bis eine trockne Masse in der Retorte übrig blieb, aus welcher nach Auflösung im Wasser nur sehr geringe Quantitäten Amylalkohol erlangt werden konnten. Das erste Destillat ohne Wasser wurde aufs Neue mit Ueberschuß von NaOH destillirt, und nach jeder Destillation bestimmte ich das spec. Drehungsvermögen, und jedesmal war es geringer bis endlich nach 5 bis 6 maliger Destillation die Drehung rechts wurde und nach dieser Seite zunahm, bis nach 10 bis 12 maliger Destillation die Drehung eine constante Gröfse von  $+10^{\circ}$  in einer Röhre von 500 Mm. erreicht war. Der Siedepunkt dieses Alkohols war  $133^{\circ}$  bis  $134^{\circ}$  C. Wenn man den Alkohol, welcher ein Maximum der Ablenkung links verursacht, eine Zeit lang bei  $124^{\circ}$  erhitzt, so wird die Drehung geringer.



Der rechts wirksame Alkohol dagegen widersteht dieser Einwirkung länger. Wie viele Male die Destillation mit Natronlauge, zur Bereitung des rechts wirksamen Amylalkohols, fortgesetzt werden muß, hängt von dem Drehungsvermögen des primitiv angewendeten Amylalkohols ab.

Bestimmung des spec. Drehungsvermögens.

Zur Herstellung dieses Vermögens wurden zwei Nicols gebraucht; während die Bestimmungen auf der Natriumlinie stattfanden. Zu vielen Beobachtungen dienten im Kupfer eingefasste Glasröhren, für welche jedoch eine große Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderlich war. Da es oft ziemlich schwierig ist, große Quantitäten chemisch rein zu erhalten, wurden Kautschukröhren gebraucht, wobei keine innere Reflexion statt findet. Eine Kautschukröhre wurde dazu mit den Enden an eine nicht verschlossene Glasröhre befestigt. Das freie Ende dieser letzteren schloß an eine Oeffnung eines hölzernen Brettchens, gegen das mittels Kautschukring eine polirte Glasplatte gedrückt war, so daß die Röhre durch zwei parallele Glasplatten geschlossen wurde. Mittelt zweier Glasröhren, welche senkrecht auf den beiden ersteren standen, ward die Röhre durch Aufsaugen gefüllt. Diese senkrechten verschloß man durch Kautschukhülsen. Die so eingerichtete Kautschukröhre wurde auf hölzerne Brettchen gestellt, an deren Enden gabelförmige Brettchen befestigt waren. Dadurch, daß man Brettchen von verschiedener Länge und Kautschukröhren von verschiedenem Durchmesser anwendete, konnte man die Länge und den Inhalt der Röhren beliebig ändern.

Mit diesen Röhren wurde auch das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers bestimmt und gleich  $67^{\circ},42$  gefunden, eine Zahl die mit denen von Clerget <sup>1)</sup>, Wild <sup>2)</sup> und Andern übereinstimmt. Ob der Kautschuk durch

1) Clerget. *Annales de Chimie et de Phys.* IIIième Série 26, 146.

2) Wild, Polaristrobometer S. 52.

Amylalkohol geändert wird, wurde untersucht, nachdem Kautschuk einige Tage in dem Amylalkohol geblieben war.

Das specifische Drehungsvermögen dieses Alkohols war dasselbe geblieben.

#### Resultate des Vorhergehenden.

1. Wenn man aus dem Amylalkohol, wie man ihn im Handel findet, mittelst Schwefelsäure Amylschwefelsäure bereitet und aus der letztern Säure Baryumamylsulfat bildet, wird die Art des Salzes bestimmt durch:

1. Die Quantität der Schwefelsäure,
2. Die Temperatur bei der Mischung.

2. Bei ungleichen Quantitäten des Alkohols und der Schwefelsäure scheidet sich ein Theil der Amylschwefelsäure mit Zersetzungsproducten, als eine Elüssigkeit von ölichter Consistenz ab. Diese letztere, abgesondert in Wasser geschüttet und neutralisirt, giebt Salze, welche an Drehungsrichtung verschieden sind von den Salzen, die durch Neutralisation der sofort in Wasser aufgelösten Amylschwefelsäure entstanden sind. So wird nicht bloß ein links wirksames, sondern auch ein rechts wirksames Salz (und aus diesem ein rechts und links drehender Amylalkohol) erlangt.

Die Zusammensetzung dieser Salze ist die nämliche.

3. Destillation des Amylalkohols mit Ueberschuß von Natronlauge giebt einen optisch rechts wirksamen Amylalkohol.

4. Das Drehungsvermögen des Radicals  $C_5H_{11}$  ist im Baryumamylsulfat fünfmal größer, als unter übrigens gleichen Umständen in dem aus diesen Salzen bereiteten Alkohol.

Kampen (Holland), März 1873.

**X. Bemerkung über das Füllen von Gefäßen mit sehr enger Röhre, insbesondere des Cartesianischen Tauchers; von K. L. Bauer in Karlsruhe.**

---

**F**rick (physikalische Technik) und Weinhold (Vorschule der Experimentalphysik) empfehlen, um in einen Cartesianischen Taucher (am besten aus einer hohlen Glas- kugel mit enger Röhre bestehend) die genügende Wassermenge einzubringen, durch Erwärmen die Luft des Gefäßes theilweise auszutreiben und die offene Röhre desselben hierauf in Wasser zu tauchen. Dieses Verfahren, oder auch der Gebrauch einer Luftpumpe zum gleichen Zwecke, kann indessen durch eine sehr einfache andere Methode ersetzt werden, die in Folgendem besteht.

1. Fülle den zu den Taucherversuchen bestimmten Cylinder mit Wasser, setze den leeren Schwimmer in der gewöhnlichen Lage ein, wobei die Röhre nach unten gerichtet ist, und verschliese den Cylinder durch eine Kautschuk- kappe und Bindfaden.

2. Uebe auf den elastischen Verschluss einen kräftigen Druck aus. und neige, bei anhaltendem Drucke, den Cylinder derart gegen den Horizont, daß die Kautschuk- kappe merklich tiefer als der Fuß des Cylinders zu liegen kommt, und der Taucher, die Röhre schräg nach oben gerichtet, zu steigen beginnt. Läßt in diesem Augenblicke, oder auch erst, wenn der Schwimmer oben angekommen, der Druck nach, so entweichen Luftblasen aus dem jetzt bereits theilweise mit Wasser gefüllten Gefäße. Hätte man den Cylinder völlig umgekehrt derart, daß bei der neuen verticalen Stellung der Verschluss sich möglichst tief unter dem Cylinderboden befunden hätte, so würde, zumal wenn der Druck sofort nach dem Umkehren unterbrochen worden wäre, der Taucher mit großer Geschwindigkeit gestiegen seyn.

3. Bringt man jetzt den Cylinder wieder in die ursprüngliche aufrechte Lage, wobei auch der Schwimmer wieder in seine Anfangsstellung zurückkehrt, und wiederholt das beschriebene Verfahren, so gelingt es ganz bald, den Taucher mit soviel Flüssigkeit zu füllen, daß er, selbst nach völligen Umkehren des Cylinders, bei anhaltendem kräftigen Drucke gar nicht mehr, und nach Unterbrechung des Druckes nur noch äußerst langsam steigt. Jetzt ist der Cartesianische Taucher zu seiner gewöhnlichen Benutzung geeignet.

4. Nach nochmaliger Wiederholung des angegebenen Verfahrens nützt auch der Nachlaß des Druckes nichts mehr; der Taucher ist in dem Maasse gefüllt, daß er bei verkehrter Stellung des Cylinders unten liegen bleibt, wobei die Kugel auf dem Verschlusse ruht und die Röhre nach oben gerichtet ist.

5. Behält der Cylinder die verkehrte Stellung bei, und drückt man mehrmals rasch nach einander auf den Verschluss, so entweichen anfangs und zwar jedesmal im Moment der Druckunterbrechung noch Luftblasen, wodurch eine noch vollständigere Füllung des Tauchers erreicht wird. Schliesslich aber wirkt dieses Mittel nicht mehr; eine kleine Luftblase bleibt in dem Gefäße zurück, was indessen für des letztern Benutzung als Taucher ohne Belang ist, da der erforderliche Grad der Füllung ja bereits überschritten wurde.

Nachdem der Taucher aus dem Cylinder herausgenommen, kann das eingedrungene Wasser durch kräftiges Schütteln wieder entfernt werden, wobei selbstverständlich die Röhre nach unten zu richten ist.

---

# **XI. Salpetersaure Nickellösung als Absorptionspräparat; von Dr. H. Emsmann.**

Unter den Farbenspectren, welche gefärbte tropfbare Flüssigkeiten zeigen, erscheint mir das der schönen apfelgrünen Lösung des Nickels in Salpetersäure besonders der Beachtung werth. Ich füllte ein Hohlprisma mit dieser Lösung und fand, daß die Endfarben Roth und Violett im Spectrum absorbirt waren. Mir war dies neu, aber in Mousson's „Physik auf Grundlage der Erfahrung“ ist diese Eigenthümlichkeit der salpetersauren Nickellösung bereits als etwas Bekanntes angeführt.

Während nun bei den meisten gefärbten Flüssigkeiten die Farbe sich als eine Mischung aus allen Spectralfarben unter Vorwalten der betreffenden Körperfarbe ergibt, haben wir hier das schöne Grün als Mischung der Spectralfarben mit Ausschuß des Roth und Violett. Deshalb eignet sich diese Flüssigkeit besonders gut, um auf bequeme Weise nicht nur die Absorptionerscheinungen der Farben beim Unterrichte zu zeigen, sondern auch in vielen Fällen die Mischung von Körperfarben zu erkennen.

Ich halte für den Unterricht ein mit dieser Lösung gefülltes Glasfläschchen bereit, welches möglichst parallele Wände besitzt (ich habe ein solches aus einer Parfümeriehandlung entnommen) und benutze dieses Fläschchen, um die Absorption nachzuweisen. Auf mit schwarzem Papier überzogener Pappe sind schmale Streifen gefärbter Papiere aufgeklebt, unter denen sich verschiedenes Roth befindet. Die eine Sorte Roth ist durch die Flüssigkeit nicht zu erkennen, die andere erscheint dunkelblau, noch eine andere gelb; ein violetter Streifen ist ebenfalls nicht zu erkennen; ein weißer Streifen erscheint grün. Rothe Büchertitel durch die Flüssigkeit betrachtet, erscheinen dunkel; ebenso rothe und violette Stellen auf wollenen Stickereien.



In den meisten Lehrbüchern der Physik werden die Absorptionerscheinungen bis jetzt meist nur kurz berührt. Wüllner's Lehrbuch der Experimentalphysik macht eine rühmliche Ausnahme, indem daselbst nicht nur die verschiedenen Untersuchungsmethoden, sondern auch mehrere Beispiele von Körperfarben mit Angabe derjenigen Farben, aus deren Mischung dieselben hervorgehen, angeführt werden. Farbige Flüssigkeiten scheinen überhaupt noch wenig untersucht zu seyn. Mousson führt Didym, Chlorophyll und Blut auf. Eine Zusammenstellung der Spectra der gefärbten Flüssigkeiten wäre wohl wünschenswerth. Kupfervitriollösung zeigt im Spectrum namentlich Violett, Gelb, Blau etwa im Verhältniß 7:5:2 und noch etwas Roth; Eisenvitriollösung herrscht Grün vor; Blutlaugensalz ergiebt Roth, Grün, Violett und Dunkelblau.

Die Absicht dieser Zeilen ist namentlich, meine Collegen auf die salpetersaure Nickellösung aufmerksam zu machen und ihnen dieselbe zur Einverleibung in die physikalischen Cabinette zu empfehlen.

---

## XII. *Auffallende Regelmäßigkeit bei einem Sternschnuppenfall; von C. Böhm.*

---

Am 13. Juli dieses Jahres, kurz nach 11 Uhr (Münchener Zeit) nahm ich drei Sternschnuppen wahr, welche scheinbar identische Wege am Himmel machten in der Richtung von  $\zeta$  des großen Bären nach der Mitte zwischen Arctur und  $\epsilon$  Bootes, etwa  $\frac{2}{3}$  dieser Strecke durchlaufend. Die Zeit zwischen den drei Erscheinungen war, wie ich zufällig bemerken konnte, genau dieselbe, denn die erste Sternschnuppe wurde wahrgenommen, als im Neben-

zimmer gerade das Spiel einer Sonate begann, die zweite am Ende des ersten Theils dieses Musikstückes und die dritte, als die Wiederholung des Theils abschloß. Ich ließ später die Spielenden die Sonate nochmals vortragen, ohne diesen die Unbefangenheit durch Mitheilung des Grundes meines Verlangens zu benehmen, und fand, mit der Uhr in der Hand, daß die erstmalige Ausführung, wie die Wiederholung des Theils gerade 93 Sekunden währte, daß die Repetition also nicht, wie sonst üblich, in schnellerm Tempo geschah. Eine erste Sternschnuppe, ungefähr in derselben Himmelsgegend, nahm ich nur unvollkommen wahr, und wurde dadurch veranlaßt, durch die Brille das Auge für unendliche Entfernung zu accommodiren, weshalb ich die erwähnten drei nachfolgenden Erscheinungen sehr deutlich sah. Vielleicht verfolgten alle vier beobachteten, oder gar noch mehre, dieselbe Richtung und hielten den gleichen Zeitabstand inne. In der nächsten halben Stunde habe ich, trotz der gemachten Aufmerksamkeit, an der ganzen westlichen Himmelshälfte, die ich überblickte, keine Sternschnuppen wahrnehmen können.

Aschaffenburg den 14. Juli 1873.

# ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

Bd. VI.

ERGÄNZUNG.

St. 3.

## I. *Mineralogische Mittheilungen; von* *G. vom Rath.*

(Fortsetzung XII, Abtheilung II.)

67. Ueber die verschiedenen Formen der vesuvischen Augite.

Unter allen Mineralfundstätten der Erde ist der Vesuv unstreitig eine der reichsten und ausgezeichnetsten. Bisher hat dieser Berg vorzugsweise als Vulkan die Aufmerksamkeit auf sich gezogen; doch kommt demselben ein gleich hohes Interesse wegen des Mineralreichthums zu, welchen seine Auswürflinge beherbergen. Die Untersuchung über die Association und Bildungsweise dieser Mineralien wird — dess sind wir überzeugt — einst wichtige Aufschlüsse über eines der dunkelsten Gebiete der Geologie, die Entstehung der Mineralien in den älteren Eruptivgesteinen geben. Eine nothwendige Vorbedingung jener Untersuchung ist die genaue Kenntniss der vesuvischen Mineralien nach Form und Mischung. Möchte als geringer Beitrag zu dem genannten Ziele gegenwärtige Mittheilung nicht unwillkommen sein!

Wie verschiedenartig im Ansehen die vesuvischen Augite sind, geht schon daraus hervor, daß die drei durch Monticelli und Covelli in ihrem bekannten Werke „*Prodromo della Mineralogia Vesuviana*“ neben dem Augit unterschiedenen Mineralgattungen Topas (S. 116), Prehnit (S. 217) und Turmalin (S. 268), nichts anderes sind als Varietäten des Augits. Die genannten Mineralien haben sich bisher niemals weder am Vesuv noch überhaupt in einem neueren vulkanischen Gesteine gefunden. Dank der Freundschaft des Hrn. Scacchi konnte ich zu vor-

liegender Mittheilung sämtliche detachirte Krystalle der Sammlung zu Neapel benutzen.

Der Augit findet sich am Vesuv von gelber, lichtgrünlicher, weißer, bräunlich- bis schwärzlichgrüner, lauchgrüner und schwarzer Farbe.

a) Die *gelbe Varietät*, deren spec. Gewicht ich zu 3,277 bestimmte, ist die ausgezeichnetste unter allen. Diese ist es, welche von Monticelli für Topas gehalten wurde. Derselbe entlehnte diese Bestimmung dem Werke des Grafen Bournon (London 1808), welcher wohl irrtümlich bemerkt: „*cette topaze a été déterminée d'une manière aussi habile qu'ingénieuse par le Dr. Wollaston*“. Die den Topas darstellenden Figuren des Prodromo scheinen dem Werke von Haüy entlehnt.

Der gelbe Augit findet sich meist in Begleitung von gelbem bis röthlichgelbem Glimmer, röthlichgelbem Humit, gelbem Granat usw. Die erstgenannten vier Mineralien sind zuweilen im äußern Ansehen recht ähnlich. Fig. 11, 11a zeigt die Ausbildung der gelben Augite. Dieselben sind in der Richtung der Verticalaxe oft mehr verkürzt als es die Figur darstellt. Es wurden an dieser Varietät folgende Flächen beobachtet. Die Formeln I beziehen sich auf die aus den beiden Hemioктаedern  $u$  und  $s$  gebildete Grundform, die unter II auf die fast rechtwinkligen Axen, welche sich ergeben, wenn man das verticale Prisma  $m$  mit den Flächen  $c$  und  $p$  ins Gleichgewicht bringt.

I.

$$\begin{aligned} u &= (a : b : c), - P \\ s &= (a' : b : c), P \\ o &= (\tfrac{1}{2} a' : \tfrac{1}{2} b : c), 2 P \\ \tau &= (a' : b : \tfrac{1}{2} c), \tfrac{1}{2} P \\ z &= (\infty a : \tfrac{1}{2} b : c), (2 P \infty) \\ p &= (a' : \infty b : c), + P \infty \\ m &= (a : b : \infty c), \infty P \\ f &= (\tfrac{1}{3} a : b : \infty c), \infty P 3 \\ n &= (a : \tfrac{1}{3} b : \infty c), (\infty P 3) \end{aligned}$$

II.

$$\begin{aligned} &(\tfrac{1}{3} a : \tfrac{1}{2} b : c), 3 P \tfrac{3}{2} \\ &(a' : \tfrac{1}{2} b : c), - (2 P 2) \\ &(\tfrac{1}{3} a' : \tfrac{1}{4} b : c), - (4 P \tfrac{4}{3}) \\ &(\infty a : b : c), (P \infty) \\ &(a : \tfrac{1}{4} b : c), - (4 P 4) \\ &(a' : \infty b : c), - P \infty \\ &(a : b : \infty c), \infty P \\ &(\tfrac{1}{3} a : b : \infty c), \infty P 3 \\ &(a : \tfrac{1}{3} b : \infty c), \infty P \infty \end{aligned}$$

## I.

$$\begin{aligned} a &= (a : \infty b : \infty c), \infty P \infty \\ b &= (\infty a : b : \infty c), (\infty P \infty) \\ c &= (\infty a : \infty b : c), 0 P \end{aligned}$$

## II.

$$\begin{aligned} &(a : \infty b : \infty c), \infty P \infty \\ &(\infty a : b : \infty c), (\infty P \infty) \\ &(a : \infty b : c), P \infty. \end{aligned}$$

Die obigen Flächenbuchstaben sind dieselben, welche von Kokscharow (Materialien Bd IV, S. 263), vorzugsweise nach Miller's Vorgang, angenommen hat. In der Aufstellung des Augits bin ich G. Rose, Quenstedt und Des Cloizeaux gefolgt, so daß das gewöhnliche Hemioktaëder  $s$  nach hinten gewandt ist, während Naumann und von Kokscharow  $s$  nach vorne richten. Die regelmäßigen Verwachsungen von Augit und Hornblende in vesuvischen Blöcken nöthigen nun wohl bei der Wahl der Stellung auf beide Mineralien Rücksicht zu nehmen, d. h. wenn man die Flächen  $s$  des Augits nach hinten wendet, so muß ein Gleiches in Bezug auf die Basis  $c$  der Hornblende ( $p$  bei Des Cloizeaux), geneigt zur Verticalaxe  $= 75^\circ 2'$ , geschehen. Von den eben angeführten Flächen ist  $\tau$  am seltensten und nur an vesuvischen Krystallen bekannt. Des Cloizeaux erwähnt der Fläche  $\tau$  als einer durch Scacchi zuerst beobachteten und nennt sie  $d^1$ . Auch von Kokscharow hat sie wieder beobachtet (Mat. IV. S. 363). Die Flächen  $\tau$  sind von besonderem Interesse bei der Wahl der fast rechtwinkligen Axen, indem sie auf diese bezogen, ein Klinodoma ( $P \infty$ ) bilden. Die Kante  $\tau : \tau'$  von  $147^\circ 10'$  würde abgestumpft werden durch die fast gerade angesetzte Endfläche, die Basis bei der fast rechtwinkligen Axenwahl, welche, wenn auch wegen Wölbung nicht genau meßbar, zuweilen vorkommt. Die Krystalle des gelben Augits besitzen eine ausgezeichnete Flächenbeschaffenheit, so daß sie zur Bestimmung der Axenelemente sich am meisten eignen. Als Fundamentalwinkel wurden gemessen an dem Krystall Fig. 11:

$$a : p = 105^\circ 30'; \quad m : p = 100^\circ 37'; \quad p : s = 150^\circ 24\frac{1}{2}'.$$

Hieraus das Axenverhältniß der Grundform  $us = a$  (Klinoaxe) :  $b$  (Orthoaxe) :  $c$  (Verticalaxe)



$$= 1,09213 : 1 : 0,589311.$$

Neigung der Axen  $a$  und  $c$  ( $\gamma$ ), vorne oben  $= 105^\circ 49' 51''$ .  
Dieses Axenverhältniß stimmt außerordentlich nahe überein mit demjenigen, welches von Kokscharow aus seinen vorzugsweise an den russischen Augiten angestellten Messungen ableitete

$$= 1,093120 : 1 : 0,589456. \gamma = 105^\circ 48' 30''.$$

In folgender Tabelle sind die Neigungen aller oben aufgeführten Flächen zu den Axenebenen  $a$ ,  $b$  und  $c$  angegeben. Unter  $a$  ist bald das vordere, bald das hintere Orthopinakoid zu verstehen.

	$a$	$b$	$c$
$u$	$126^\circ 2'$	$114^\circ 14\frac{1}{2}'$	$146^\circ 10\frac{1}{2}'$
$s$	$103 26\frac{1}{4}$	$119 35\frac{1}{2}$	$137 58$
$o$	$118 30\frac{1}{2}$	$132 7$	$114 35$
$\tau$	$90 10\frac{1}{2}$ <sup>1)</sup>	$106 25$	$157 28$
$z$	$100 23$	$138 39$	$131 21$
$p$	$105 30$	$90 0$	$148 40$
$m$	$133 35$	$136 25$	$100 50\frac{1}{2}$
$f$	$160 42$	$109 8$	$104 55$
$n$	$107 36$	$162 24$	$94 44.$

Die Uebereinstimmung der gemessenen mit den aus obigen Fundamentalwinkeln berechneten Neigungen lehrt folgende Zusammenstellung. Die Messungen wurden an ein- und demselben Krystall angestellt.

Gemessen.	Berechnet.
$a : c = 105^\circ 47'$	$105^\circ 49' 51''$
$a : f = 160 42$	$160 41 52$
$a : m = 133 35$	$133 35 1$
$a : o = 118 28$	$118 30 30$
$a : u = 126 0$	$126 2 7$
$b : m = 136 27$	$136 24 59$
$b : o = 132 6$	$132 7 5$
$b : p = 90 0,5$	$90 0 0$
$b : u = 114 15$	$114 14 24$

1) Obiger Winkel bezieht sich auf die Neigung von  $\tau$  zum vorderen Orthopinakoid.

Gemessen.	Berechnet.
$b : z = 138^{\circ} 35'$	$138^{\circ} 39' 6''$
$c : o = 114 \ 41$	$114 \ 35 \ 12$
$c : p = 148 \ 48$	$148 \ 40 \ 9$
$c : u = 146 \ 12$	$146 \ 10 \ 30$
$c : z = 131 \ 29$	$131 \ 20 \ 54$
$f : u = 133 \ 42$	$133 \ 42 \ 12$
$m : o = 144 \ 32$	$144 \ 34 \ 24$
$m : u = 134 \ 41$	$134 \ 39 \ 54$
$m : z = 131 \ 56$	$131 \ 54 \ 10$
$o : z = 141 \ 8$	$141 \ 6 \ 33$
$p : u = 121 \ 2$	$120 \ 56 \ 21$
$p : z = 124 \ 25$	$124 \ 21 \ 13$
$u : z = 149 \ 4$	$148 \ 59 \ 2.$

Die Flächen dieses Krystalls waren von vorzüglicher Beschaffenheit; nur die Basis  $c$  etwas verschleiert; indess überstieg die daraus hervorgehende Unsicherheit der Messung nicht 2 Min. Alle andern Bilder, auch dasjenige der Fläche  $p$ , sind von großer Vollkommenheit. Wohl niemals besitzt  $c$  eine gleich vortreffliche Bildung wie die andern Flächen. Von besonderem Interesse sind im Augit-system die Neigungen von  $c$  und  $p$  zur Verticalaxe, weil von diesen Winkeln die Möglichkeit abhängt, die Krystalle auf rechtwinklige Axen zurückzuführen. Aus unseren drei Fundamentalmessungen berechnet sich das  $\gamma$  der nahe rechtwinkligen Axen  $= 90^{\circ} 10' 42''$  und das Axenverhältniß selbst, wenn  $m = (a : b : \infty c)$  und  $c = (a : \infty b : c)$ :

$$a : b : c = 1,05071 : 1 : 0,29466.$$

Die angegebene Axenschiefe ergibt sich aus den beiden Neigungen  $a : p = 105^{\circ} 30'$ ;  $a : c = 105^{\circ} 49' 51''$ . Obgleich die Abweichung von der Rechtwinkligkeit nicht sehr bedeutend, so ist sie doch mit vollkommener Sicherheit zu constatiren. Zu einem gleichen Resultate gelangte auch von Kokscharow, welcher zur Ergänzung seiner Messungen der russischen Augite einen gelben Augit vom Vesuv maß und folgende Werthe fand:

$$a : p = 105^{\circ} 27'; a : c = 105^{\circ} 46\frac{1}{3}'.$$

Die Differenz beider Winkel ist demnach fast genau wie oben. Eine grössere Abweichung beider Neigungen fand Des Cloizeaux, nämlich  $a:c = 105^{\circ} 22'$ ;  $a:p = 106^{\circ} 1'$ . Eine Zurückführung des gelben Augits auf genau rechtwinklige Axen ist also unmöglich. Zu demselben Ergebniss wird uns die Untersuchung der andern Varietäten führen.

b. *Fassaitähnliche Varietät*, s. Fig. 12, 12a. Spec. Gew. = 3,244. Wie beim Fassait herrschen an den Krystallen dieser Varietät in der Endigung die Hemioktaëder  $u$  und  $o$ .

Beobachtete Formen:  $u, s, o, z, p, m, a, b, c$ . Von den sogleich zu erwähnenden diopsidähnlichen Krystallen unterscheidet sich die vorliegende Varietät vorzugsweise durch die mehr verkürzte Verticalaxe, sowie durch das Vorherrschen des rhombischen Prisma's über das verticale. Neben den ausgedehnten  $u$  und  $o$  treten die Basis und die übrigen Flächen der Endigung mehr zurück. Die Farbe der beiden mir vorliegenden Krystalle dieser Ausbildung ist zwischen pistaz- und olivengrün. Die Oberfläche derselben ist fleckweise schwärzlichgrün. An einem dieser Krystalle wurden folgende Neigungen bestimmt; die eingeklammerten Winkel sind die aus den Axenelementen der gelben Krystalle berechneten.

$$\begin{aligned} a:m &= 133^{\circ} 35' & (133^{\circ} 35') \\ a:p &= 105 \quad 23 & (105 \quad 30) \\ c:p &= 148 \quad 47 & (148 \quad 40) \\ c':p' &= 148 \quad 36 & \text{„} \\ c:s &= 138 \quad 8 & (137 \quad 58) \\ o:m &= 144 \quad 32 & (144 \quad 34) \\ o:s &= 156 \quad 46 & (156 \quad 37) \\ p:s &= 150 \quad 27 & (150 \quad 24\frac{1}{2}). \end{aligned}$$

Vorstehende Messungen beweisen, dass an diesem Krystall das verticale Prisma denselben Winkel besitzt wie beim gelben Augit, während die Neigungen der Zuspitzungsflächen weniger konstante Werthe zu besitzen scheinen.

c. *Diopsidähnliche Varietät*, s. Fig. 13, 13a. Spec. Gewicht = 3,115. Beobachtete Formen:  $u$ ,  $s$ ,  $z$ ,  $p$ ,  $m$ ,  $f$ ,  $a$ ,  $b$ . In der horizontalen Zone herrscht das rektanguläre Prisma, in der Endigung das Hemioktaëder  $u$ . Die Krystalle dieser Varietät pflegen mit einem Ende der Axe  $c$  aufgewachsen und in dieser Richtung noch mehr verlängert zu seyn, als unsere Zeichnung es darstellen konnte. Die Farbe ist lauchgrün, lichter oder dunkler, Glanz und Glätte der Flächen meist vollkommen, so daß die Genauigkeit der Messungen hier derjenigen an der gelben Varietät nicht nachsteht. Auch hier bezeichnen die in Klammern stehenden Werthe die aus den Axenverhältnissen des gelben Augits berechneten Winkel:

$$a : u = 114^{\circ} 16' \quad (114^{\circ} 14\frac{1}{3}') \\$$

$$u : u' = 131 \quad 31\frac{1}{2} \quad (131 \quad 31\frac{1}{3}) \\$$

$$p : s = 150 \quad 24\frac{1}{2} \quad (150 \quad 24\frac{1}{3}) \\$$

$$p : u = 120 \quad 58 \quad (120 \quad 56\frac{1}{2}) \\$$

$$s : u = 130 \quad 33 \quad (130 \quad 31\frac{1}{4}) \\$$

$$s : z = 149 \quad 28 \quad (149 \quad 21) \\$$

Die Vergleichung dieser Messungen mit den für den gelben Augit berechneten Werthen lehrt, daß beide Varietäten identische Winkel besitzen, und ebenso sind diese vesuvischen Augite als genau gleichkantig zu betrachten mit den Diopsiden von Ala und von Achmatowsk zufolge der Messungen von Kokscharow's.

Für die Kante  $a : u$  fand dieser ausgezeichnete Krystallograph als Mittelwerth von 7 Krystallen von Ala  $= 114^{\circ} 14\frac{3}{4}'$ ;  $u : u' = 131^{\circ} 31\frac{1}{4}'$  (11 Kr.) usw. In der Endigung der vesuvischen Diopside herrschen die Flächen  $u u'$  zuweilen bis zum Verdrängen der Flächen  $p s z$ .

d. *Weisse Varietät*, s. Fig. 14, 14a und 15, 15a. Der weiße Augit ist der seltenste. Monticelli und Covelli bestimmten ihn, doch wie es scheint mit einigem Zweifel, als Prehnit. Unter den mir vorliegenden Krystallen befinden sich zweierlei Ausbildungen, deren eine durch das herrschende rektanguläre Prisma  $a b$  und durch  $p$  als herrschende Fläche der Endigung charakterisirt ist, wäh-

rend die andere vorzugsweise vom rhombischen Prisma  $m$  und der Basis  $c$  umschlossen wird. Beobachtete Formen:  $u, s, o, z, p, m, f, a, b, c$ . An dem nur 1 Mm. großen Krystall Fig. 15 wurde gemessen  $c : m = 100^\circ 50'$  (ber. gelber Augit  $100^\circ 50\frac{1}{2}'$ ;  $a : c = 105^\circ 51'$  ( $105^\circ 50'$ );  $c : o = 114^\circ 36'$  ( $114^\circ 35\frac{1}{2}'$ ),  $m : m' = 93^\circ 0'$  (ber.  $93^\circ 10'$ ). Bei denjenigen Krystallen, welche Fig. 14 darstellt, sind die verticalen Flächen stark gestreift, während die Krystalle Fig. 15 dieselben Flächen gut gebildet zeigen. Sowohl  $c$  wie  $p$  sind beim weissen Augit glatt und glänzend. Das Muttergestein dieser seltensten Varietät sind Kalkblöcke, theils von grob-, theils von feinkörniger Beschaffenheit. Der Augit findet sich sowohl in den Drusen dieser Auswürflinge in Begleitung von Glimmer, als auch eingewachsen im Kalksteine. Ferner findet sich der weisse Augit in körnigem Gemenge mit Glimmer, Granat und Vesuvian. Die Farbe dieser Varietät ist zuweilen ganz licht grünlichweiss.

*d. Die dunkelgrüne Varietät.* Wenn auch im Allgemeinen zu scharfen Messungen weniger geeignet wie die vorigen Varietäten, sind doch einzelne Krystalle auch des dunkelgrünen Augits zuweilen sehr genau meßbar.

Die durch Fig. 16, 16a dargestellten Krystalle sind durch das Vorherrschen von  $p$  ausgezeichnet, indem  $c$  zuweilen bis zum völligen Verschwinden zurücktritt. Beobachtete Formen:  $u, s, o, z, p, m, a, b, c$ . Der Flächenglanz ist zwar geringer als beim gelben Augit und Diopsid, aber die Reflexe dennoch zuweilen tadellos. Ein ausgezeichnete dunkelgrüner Krystall von der Ausbildung der Fig. 6 wurde zur Untersuchung der Frage benutzt, ob die Winkel resp. die Axenverhältnisse dieser Varietät mit denjenigen des gelben Augits und des Diopsids identisch sind. Zunächst wurde konstatirt, daß der Krystall in seiner Endkrystallisation von zufälligen Störungen frei ist, und die homologen Kanten rechts und links fast genau gleich sind. Es wurde nämlich gemessen:



$$p : z = 124^{\circ} 20'$$

$$u : z = 149^{\circ} 4\frac{1}{2}'$$

$$p : z' = 124 \quad 20$$

$$u' : z = 149 \quad 4.$$

Als am genauesten meßbare Winkel wurden der Rechnung zu Grunde gelegt:

$$s : p = 150^{\circ} 22'; \quad s : u = 130^{\circ} 36'; \quad u : u' = 131^{\circ} 24'.$$

Hieraus das Axenverhältniß:

$$a : b : c = 1,09547 : 1 : 0,59035$$

$$\gamma = 105^{\circ} 46' 9''.$$

Eine Vergleichung der vorstehenden Axenelemente mit denjenigen des gelben Augits lehrt, daß beide sehr nahe identisch sind. Zu bemerken ist, daß die Neigung von  $p$  zur Verticalaxe als genau übereinstimmend betrachtet werden kann, während die Basis  $c$  einen um etwa  $3\frac{1}{4}'$  größeren Winkel mit der Verticalaxe bildet. Es erinnert diese Verschiedenheit der Stabilität zweier fast gleichgeneigter Endflächen an die gleiche Erscheinung beim Feldspath, dessen  $P$  stabil ist, während  $x$  eine wechselnde und schwankende Neigung besitzt. Die fast rechtwinkligen Axen würden demnach beim schwarzen Augit eine noch etwas geringere Differenz von  $90^{\circ}$  ergeben, als wir sie beim gelben gefunden haben; es würde nämlich  $\gamma = 90^{\circ} 8' 15''$  seyn.

Die Verschiedenheit der Kantenwinkel beider Augitvarietäten wird am besten aus folgender Zusammenstellung der berechneten Winkel erhellen:

Gelber Augit und Diopsid.	Dunkelgrüner bis schwarzer Augit.
$a : c = 105^{\circ} 50'$	$105^{\circ} 46'$
$a : p = 105 \quad 30$	$105 \quad 31$
$c : m = 100 \quad 50\frac{1}{3}$	$100 \quad 47$
$m : m' = 87 \quad 10$	$86 \quad 58\frac{1}{2}$
$s : s' = 120 \quad 49$	$120 \quad 44$
$m : p = 148 \quad 37$	$148 \quad 43.$

Die größte Differenz der Winkel beider Varietäten tritt demnach in der Zone der verticalen Flächen hervor.  
*e. Die schwarze Varietät* ist am meisten verbreitet und von mannichfacher Combination. Die Krystalle Fig. 17, 17a

zeigen eine eigenthümliche Ausbildung derselben. Beobachtete Formen:  $u, o, z, p, m, f, a, b$ . Die Basis  $c$  fehlt bei diesen Krystallen, während  $p$  ganz matt und rauh ist. Zu den ungefähr im Gleichgewichte stehenden Flächenpaaren  $u, o$  und  $z$  tritt zuweilen wenig ausgedehnt auch  $s$  hinzu. In der Prismenzone herrscht  $m$ , während die Flächen  $a$  und  $b$  weniger entwickelt sind. Auch diese Krystalle gestatten zuweilen genaue Messungen, namentlich sind die Flächen  $u, o, z$  wohlgebildet. So konnte konstatiert werden, daß diese Varietät sehr nahe gleiche Kanten besitzt wie die vorige. An dem Krystall Fig. 7 wurden nämlich gemessen:

$$\begin{aligned} u : u' &= 131^\circ 20' \\ o : z &= 141 \quad 8 \\ o' : z' &= 141 \quad 8\frac{1}{2} \\ u : z &= 149 \quad 4 \\ u' : z' &= 148 \quad 58. \end{aligned}$$

Spec. Gewicht dieser Krystalle = 3,259.

Fig. 18, 18a stellt schwarze bis schwärzlich grüne Augite dar, charakterisirt dadurch, daß, während in der horizontalen Zone wie bei der vorigen Varietät  $m$  herrscht, in der Endigung die Flächen  $s$  das Uebergewicht besitzen. Beobachtete Formen:  $s, o, z, p, m, f, a, b, c$ . An dem Krystall Fig. 18 (s. Fig. 18a) gemessene Winkel:

Berechnet nach den Elementen  
des gelben Augits.

$b : m' = 136^\circ 29'$	$136^\circ 25'$
$m : m' = 93 \quad 3$	$92 \quad 50$
(über $b$ )	
$m : s' = 101 \quad 48$	$101 \quad 23\frac{1}{2}$
$m : s = 101 \quad 37\frac{1}{3}$	"
(Unterseite)	
$m' : s' = 121 \quad 30$	$121 \quad 11\frac{2}{3}$
$m : s = 121 \quad 31\frac{1}{3}$	
(Unterseite)	
$m' : o = 144 \quad 51$	$144 \quad 34\frac{1}{3}$
$m : z = 132 \quad 26$	$131 \quad 54$
$s : z = 149 \quad 32$	$149 \quad 21.$

Alle aufgeführten Varietäten finden sich in aufgewachsenen Krystallen. Die den alten und neuern Laven eingewachsenen, sowie die als lose Krystalle ausgeschleuderten Augite stellen, wie allbekannt, die Combination des achtseitigen Prismas  $mm'ab$  mit den Flächen  $ss'$  dar. Zuweilen sind die losen, den Tuffen inneliegenden Krystalle auch flächenreicher. Bouteillengrüne, durchscheinende Augite aus den Tuffen der Höhen von Sorrento (bei Acquara) z. B. weisen außer den genannten Flächen noch  $o$  und  $u$  auf. Zwillinge sehr gewöhnlich.

Der Augit ist unter allen vesuvischen Mineralien das häufigste; in allen Weisen des Vorkommens: in sämtlichen Laven, sowohl des Somma's als des Vesuv's, in ältern Auswürflingen jeglicher Art, endlich als ein Produkt der neusten vulkanischen Thätigkeit in den Poren und Hohlräumen der Auswürflinge neuerer Eruptionen z. B. von 1822 und 1872 als Erzeugniß vulkanischer Dämpfe. Nicht selten kommen in den ältern, den sog. Somma-Auswürflingen mehrere Varietäten des Augits z. B. die schwarze und die grüne auf demselben Stücke vor. Ein Gleiches beobachtet man zuweilen auch beim Glimmer; von zwei unmittelbar angränzenden Drusen ist z. B. die eine mit grünem, die andere mit röthlichgelbem Glimmer bekleidet. Ungemein häufig associirt sich Augit mit Glimmer in körnigem Gemenge. Es sind dies Auswürflinge, welche mehr oder weniger kalkiger Natur sind und sich gleichsam aus körnigem Kalk entwickeln. Augit und Glimmer sind dann von gleicher, fast stets grüner Farbe. Sehr selten sind Gemenge von röthlichgelbem Augit und röthlichem Glimmer. Im folgenden mögen einige Associationen aufgeführt werden, welche der Augit, in Drusen vesuvischer Blöcke auskrystallisirt, mit anderen Mineralien bildet. Sanidin mit A.; Anorthit mit A.; Leucit, Nephelin, Sodalith, Mejonit mit A. Es associirt sich demnach der A. mit allen wesentlich alkalihaltigen vesuvischen Mineralien. Seine Gegenwart wird durch kein anderes Mineral ausgeschlossen. Auch mehrere der ge-

nannten Körper verbinden sich mit dem Augit in denselben Drusen, z. B. Anorthit und Sodalith mit A.; Meljonit und Leucit mit A.; Sanidin und Nephelin mit A. Ferner associiren sich sehr häufig: Augit mit Apatit, Magneteseisen, schwarzem Glimmer; Augit mit Vesuvian, grünem und röthlichem Glimmer; A. mit Wollastonit und Leucit; A. mit schwarzem oder grünem Spinell; A. mit braunem Granat; A. mit Hauyn; A. mit Humboldtilit, mit Monticellit. Nicht selten finden sich auch Hornblende und Augit zusammen. Zuweilen beobachtet man auf größeren Augiten kleinere, in unregelmässiger oder auch in gesetzmässiger Stellung aufgewachsen. Solche Erscheinungen deuten auf wiederholte Bildungen hin, welche in den mehrerwähnten Auswürflingen der Eruption vom 26. April 1872 deutlich und zweifellos sich darstellen. Die neugebildeten Augite sind gewöhnlich von röthlich- oder gelblichbrauner Farbe und zeigen die Combination des verticalen Prismas *m* nebst *a* und *b*, in der Endigung vorzugsweise die Flächen *s* und *u*. Diese neugebildeten Augite, deren Grösse kaum 1 Mm. erreicht, bekleiden entweder die Hohlräume der ältern Lava oder bedecken in regelmässiger Stellung grössere Augite einer älteren Bildung. Dies zeigt sich am schönsten in den conglomeratischen Massen, welche zuweilen wesentlich aus einem Aggregat von Augitkrystallen bestehen. Dieselben sind alsdann mit einer dünnen neugebildeten Schicht parallel verwachsener kleiner Augite bedeckt. Auch die lose ausgeworfenen Augite verrathen, wenngleich am Vesuv nicht häufig, durch Schmelzspuren eine erneute Einwirkung des vulkanischen Feuers. Die Sammlung zu Neapel bewahrt eigenthümliche, cylindrisch gerundete Stücke einer bouteillengrünen, obsidianähnlichen Substanz, welche mit Wahrscheinlichkeit für halb geschmolzene Augite zu halten sind.

An den Montirossi bei Niccolosi (Eruptionskegel von 1669) auf dem Aetnagebirge sammelt man in grösster Zahl neben Labrador und Olivin Augitkrystalle, welche theils

glattflächig und von der gewöhnlichen Beschaffenheit solcher ausgeworfenen Krystalle, theils auf ihrer Oberfläche zu einer mehr oder weniger blasigen Masse geschmolzen sind. Ich bestimmte das spec. Gewicht

der glattflächigen unveränderten Augite = 3,358

der blasigen halbgeschmolzenen „ = 3,211

Die glattflächigen Augite der Montirossi zeigen meist aufgewachsene kleine Olivinkrystalle.

68. Ein Beitrag zur Kenntniss der Krystallisation des rhombischen Schwefels.

In fast allen Lehrbüchern der Mineralogie (Miller, Quenstedt, Kenngott, Dana usw.) wird Ein Zwillingsgesetz der Krystalle des rhombischen Schwefels angeführt, nämlich „Zwillingsebene eine Fläche des verticalen rhombischen Prisma's“. Der Entdecker dieser demnach scheinbar allbekannten Zwillingungsverwachsung ist Scacchi (*Memorie geologiche sulla Campania*, S. 103; *Napoli* 1849, aus d. *Rendiconto* der. *Acc. di Nap.*). An die Beschreibung der zierlichen Schwefelkrystallisationen der Solfatara schließt Scacchi die Mittheilung, daß die Krystalle einiger von Prof. Giordano zu Cattolica (Sicilien) gesammelter Schwefelstufen sämtlich Zwillinge seyen, verbunden nach obigem Gesetze. Diese merkwürdigen Zwillinge wurden von Scacchi gemessen und gezeichnet. Noch vor Kurzem hatte der verehrte Forscher die Gefälligkeit, jene Krystalle nochmals zu untersuchen und die früheren Beobachtungen zu bestätigen. Indefs scheinen Zwillinge jener Art außerordentlich selten zu seyn, wie ich aus einer Mittheilung von G. Rose schliesse, welcher versichert, dieselben niemals beobachtet zu haben.

Die Schwefelzwillinge, welche zunächst den Gegenstand dieser Arbeit bilden, sind nach einem anderen Gesetze gebildet, nämlich: „Zwillingsebene eine Fläche des Makrodomas ( $a : \infty b : c$ ),  $\bar{P} \infty$ “. Dieselben stammen aus den Gruben von Roccalmuto (Provinz Girgenti), und wurden mir durch Hrn. Direktor Stöhr gütigst mitge-



theilt. Nachdem ich die etwas verwickelte Verwachsungsweise dieser merkwürdigen Krystalle erkannt hatte und ihr Gesetz für bisher in der Litteratur nicht erwähnt hielt, überzeugte ich mich, daß von allen andern Lehrbüchern der Mineralogie abweichend, in Naumann's vortrefflichen „Elementen der Mineralogie“ das von Scacchi aufgefundene Gesetz nicht erwähnt ist, dagegen ein anderes: „Zwillingssebene eine Fläche von  $\bar{P} \infty$ “ angeführt wird. Es würde dieß also dasselbe Gesetz seyn, nach welchem die Krystalle von Roccalmuto verwachsen sind. Mit Rücksicht darauf, daß in den „Elementen“ jenes allgemein angeführte Zwillingsgesetz „parallel  $\infty P$ “ nicht genannt, und für das neue Gesetz „parallel  $\bar{P} \infty$ “ kein Autor bezeichnet wird, glaubte ich, daß jene Angabe bei Naumann auf einem Druckfehler beruhe. Es verhält sich indess mit der Auffindung des Zwillingsgesetzes  $\bar{P} \infty$  folgendermaassen. G. Rose beobachtete dasselbe bereits vor etwa einem halben Jahrhundert und theilte diese Beobachtung Haidinger mit, welcher sie in seine englische Uebersetzung von Mohs' Mineralogie (1825) aufnahm: *Twincrystals: axis of revolution perpendicular, face of composition parallel to a face of  $\bar{P}r$* . In einer Note fügt Haidinger hinzu: „*This kind of regular composition has been observed by Dr. G. Rose.*“ In der 2. Aufl. von Mohs Mineralogie (1839), welche Zippe bearbeitet hat, findet sich jene Angabe nicht mehr. Sie verschwindet nun in der Litteratur, während das von Scacchi aufgefundene Gesetz allgemeine Aufnahme findet, wenngleich gewiß keiner der Autoren die angeführten Zwillinge gesehen. In Naumann's „Elementen der Min.“ ist das Zwillingsgesetz  $\bar{P} \infty$  auf Grund einer erneuten Mittheilung von G. Rose aufgenommen worden.

Die Zwillinge von Roccalmuto Fig. 20a, b und c sind durch ihre meist prismatische Ausbildung vor den neben ihnen aufgewachsenen einfachen Krystallen ausgezeichnet. Die Schwierigkeit ihrer Deutung beruht vorzugsweise

darin, daß sie weder mit der Zwillingssebene noch auch mit einer zu dieser normalen Ebene verbunden sind. Die Fig. 20a und b stellen ein und denselben Krystall in verschiedenen Stellungen dar. In die Fig. 20a ist die stumpfe Kante des verticalen rhombischen Prisma's nach vorne gerichtet, entsprechend wie in 20c, während in Fig. 20b die scharfe, durch *b* schmal abgestumpfte Kante annähernd gegen den Beschauer gewendet ist, oder — genauer bezeichnet — die rechte Prismenfläche *p* die Stellung einer sogenannten Längsfläche besitzt.

Die stumpfe Kante des verticalen Prismas  $\underline{p} : \underline{p}p$  wurde zu  $106^\circ 27\frac{1}{2}'$  bestimmt. Es ist dies der Winkel, unter welchem die Flächen der Grundform des Schwefels in der brachydiagonalen Polkante sich schneiden. Denselben Winkel gibt Scacchi zu  $106^\circ 25'$  an, während er von Kupffer zu  $106^\circ 16\frac{1}{4}'$ , von Mitscherlich zu  $106^\circ 38'$  bestimmt wurde. Das verticale Prisma unserer Krystalle, welches, wie namentlich Fig. 20c zeigt, beiden Individuen gemeinsam ist, entsteht demnach durch Ausdehnung einer in derselben Zone liegenden Flächenhälfte der Grundform. Die scharfe, durch die Fläche *b* schmal abgestumpfte Kante entspricht einer sog. verborgenen Kante zweier in der makrodiagonalen Lateralecke gegenüberliegenden Flächen.

Um das Verständniß unserer Zwillinge zu erleichtern, habe ich in der Fig. 21a und b die Grundformen zweier Schwefelkrystalle genau in derjenigen Lage gezeichnet, in welcher sie zum Zwilling, und zwar gemäß der Stellung 20b, verbunden sind. Die dem Beschauer zugewandten Ecken beider Oktaëder sind makrodiagonale Lateralecken. Man erkennt, daß die mit feinen Linien bezeichneten makrodiagonalen Axen parallel, und je zwei brachydiagonale Polkanten vertical gerichtet sind. Die beiden Oktaëder stehen demnach symmetrisch zu der gemeinsamen Abstumpfungsfläche dieser Polkante, d. h. Zwillingssebene ist eine Fläche des Makrodoma's  $\bar{P}\infty$ . Diese Ebene ist durch fein ausgezogene Linien in jedem Oktaëder bezeichnet;

man überzeugt sich leicht von ihrer Parallelität. In jedes Oktaëder ist eine zweite Ebene durch gestrichelt punktirte Umrisse eingetragen. Auch diese Ebenen sind in beiden Figuren parallel und entsprechen einer der Flächen des Oktaëders. Die in Rede stehenden, den Umrissen parallelen Oktaëderflächen sind durch einen Asterisk bezeichnet. Die Ebene mit gestrichelt-punktirter Begrenzung ist bei unsern Zwillingsskrystallen die Verwachsungsebene, und bildet mit der Zwillingsebene den Winkel  $36^{\circ} 46\frac{1}{2}$ ; es ist der Winkel, unter welchem das Makrodoma  $\bar{P} \infty$  und eine anliegende Oktaëderfläche sich schneiden.

Es wird jetzt leicht seyn, die prismatischen Zwillinge zu verstehen. Man vergleiche zunächst mit Fig. 20b die beiden in Zwillingstellung befindlichen Oktaëder, und man wird die entsprechenden Flächen  $p$  sogleich wiedererkennen. Das rechte Individ. von 20b zeigt dem Beschauer zugekehrt drei Flächen  $p$ ; es sind dieselben, welche in dem Oktaëder 21a durch Buchstaben bezeichnet sind. Das linke Individ. weist, außer der Verwachsungsebene, auf der Vorderseite sichtbar, nur Ein  $p$  auf; es ist die einzige im linken Oktaëder mit einem Buchstaben bezeichnete Fläche. Die Verwachsungsebene des Zwillinges entspricht, wie man in 20b deutlich erkennt, einer der zum rhombischen Prisma ausgedehnten Oktaëderflächen, und zwar den durch gestrichelt-punktirten Umriss bezeichneten Durchschnitten der Oktaëder. Diese letzteren Ebenen sind, wie eine Betrachtung der Oktaëder lehrt, in dieser Stellung nicht überdeckbar; dem entsprechend erblicken wir auch die Individuen der Fig. 20 in der Berührungsebene unsymmetrisch, d. h. mit nicht überdeckbaren Kanten sich begränzen. Diese letztere Thatsache, d. h. die Incongruenz an der Berührungsebene liefert auch sofort den Beweis, daß diese letztere nicht Zwillingsebene seyn kann: denn die mit ihrer Zwillingsebene verbundenen Krystallindividuen müssen sich ausnahmslos genau symmetrisch und überdeckbar berühren.

Unsere Zwillinge sind eine Combination folgender Flächen

$$\begin{aligned} p &= (a : b : c), P \\ s &= (a : b : \tfrac{1}{3}c), \tfrac{1}{3}P \\ n &= (\infty a : b : c), \check{P} \infty \\ b &= (\infty a : b : \infty c), \infty \check{P} \infty. \end{aligned}$$

Eine merkwürdige, konstante Unsymmetrie zeigt sich in der Ausbildung dieser Krystalle, indem jedes der beiden Individuen vier Flächen  $p$  (davon zwei parallele), zwei  $s$ , Ein  $n$  und Ein  $b$  besitzt, s. Fig. 20c. In der sehr verschiedenen Ausdehnung der Flächen  $s$  zeigt sich eine Hineigung zur Hemiedrie dieses Oktaëders. Um die Fig. 20a in die Stellung von 20b zu bringen, muß man sie um eine Axe parallel der Kante  $\underline{p} : \underline{p}$  um  $53^\circ 13' \frac{3}{4}$  (= der Hälfte der stumpfen Prismenkante  $\underline{p} : \underline{p}$ ) drehen, sodaß der vordere Theil der Figur zur Linken sich bewegt. Nach dieser Bewegung würde 20a genau das Ansehen von 20b darbieten.

An dem beschriebenen Zwillinge wurden ferner folgende Kanten gemessen (s. 20c). Die eingeklammerten Winkel sind berechnet aus Scacchi's Fundamentalmessungen: Seitenkante der Grundform =  $143^\circ 22' 40''$ ; brachydiagonale Endkante =  $106^\circ 25'$ .

$$\begin{aligned} \underline{p} : \underline{s} &= 153^\circ 29' & (153^\circ 31' \frac{1}{2}) \\ \underline{p}' : \underline{s}' &= 153 \quad 30 & \text{''} \\ \underline{s}' : \underline{n} &= 136 \quad 44 & (136 \quad 21' \frac{1}{2}) \\ \underline{p}' : \underline{n} &= 112 \quad 50 & (112 \quad 36' \frac{1}{2}). \end{aligned}$$

Die Schwefelzwillinge von Roccalmuto sind sehr geeignet, um den Unterschied von Zwillingen- und Verwachsungsebene in das rechte Licht zu stellen. Sie sind in Begleitung normal gebildeter Krystalle auf einem thonigen Kalksteine aufgewachsen (Grube Cimicia).

In der an Schwefelkrystallen reichen Sammlung des Hrn. Direktors Stöhr zu Comitini, welchem ich vielfache Belehrung über jene Gegend verdanke, zog eine andere, bisher

wohl kaum bekannte Schwefelkrystallisation meine Aufmerksamkeit auf sich. *Tetraëder* von Schwefel, theils ohne alle untergeordnete Flächen, theils in Combination mit dem Gegentetraëder, der Basis und der Grundform. Diese Schwefelkrystalle aus den Gruben von Roccalmuto sind wahrscheinlich das einzige bisher bekannte Beispiel eines natürlich vorkommenden herrschenden Tetraëders. Das Schwefeltetraëder ist die hemiedrische Form des gewöhnlich nur untergeordnet auftretenden Oktaëders

$$s = (a : b : \frac{1}{2}c), \frac{1}{2}P.$$

Seine dreierlei Kanten wurden wie folgt gemessen; die berechneten Winkel folgen aus den obigen beiden Fundamentalwerthen Scaocchi's:

Gemessen.		Berechnet.
89° 35',	anliegend der Verticalaxe	89° 35'
53 10,	„ „ Makrodiagonale	53 12
66 48,	„ „ Brachydiagonale	66 48.

Dies Tetraëder ist demnach dadurch ausgezeichnet, daß eine seiner Kanten sich einem rechten Winkel nähert, wodurch die richtige Stellung der Form sehr erleichtert wird. Wenn zu diesem Tetraëder das Gegentetraëder hinzutritt, so zeichnen sich die Flächen des letztern durch geringere Ausdehnung und matte Beschaffenheit aus. Die geschilderten Krystalle (s. Fig. 22; *p* ist die Grundform) finden sich in Begleitung kleiner skalenoëdrischer Kalkspathkrystalle auf einem grauen Mergel aufgewachsen. Auch bei den gewöhnlichen Schwefelkrystallen, an welchen die Grundform herrscht, zeigt *s*,  $\frac{1}{2}P$ , sehr häufig, im Gegensatze zu *p*, eine unregelmäßige Ausdehnung der Flächen <sup>1)</sup>.

1) Giov. Gius. Bianconi (*Descrizione delle forme cristalline di zolfo delle miniere del Cesenate. Memorie Istit. di Bologna*, Vol. XI, 1861) beschreibt schon einige Schwefelkrystalle von Perticara, welche er hemiëdrisch nennt (S. 13, Fig. 23). Diese sind indess nicht tetraëdrisch, wie die oben beschriebenen Krystalle von Roccalmuto, sondern lediglich verzerrt, indem vier in Einer Zone liegende Flächen der Grundform parallel einer makrodiagonalen Endkante zu einem Prisma ausgedehnt sind.



Von den Gruben um Roccalmuto (namentlich Cimicia) sind ferner eigenthümliche Fortwachsungen von Schwefelkrystallen bemerkenswerth: grofse Krystalle (3 bis 10 Cm.), Combinationen der herrschenden Grundform mit der Basis, dem Brachydoma und dem Oktaëder  $\frac{1}{2}P$ , sind mit zahlreichen kleinen, ähnlich gestalteten Krystallen bedeckt, welche letztere sämmtlich sowohl unter einander als mit dem Hauptkrystall, dessen Flächen sie schmücken, in paralleler Stellung sich befinden. Von besonderer Schönheit sind solche Stufen, welche dunkelgelbe grofse Krystalle als ältere Bildung und lichtgelbe kleine jüngere, angesiedelte Krystalle zeigen. Die Schwefelkrystalle von Roccalmuto sind zuweilen mit einer sehr dünnen ( $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{4}$  Mm.) Quarzrinde bekleidet. Diese Hülle läfst sich leicht abheben, man erhält eine zierliche Abgufsform von Quarz nach Schwefel, dessen Flächen unter der abgesprengten Quarzrinde glänzend sich enthüllen. Diese so überrindeten Schwefelkrystalle tragen gleichfalls parallele Fortwachsungen. Mehrere mir von Hrn. Stöhr verehrte Stufen zeigen ältere quarzüberrindete Krystalle,  $P$ ,  $0P$ , welche auf den Combinationskanten zwischen Grundform und Basis, gleichsam zu einem Kragen geordnete, neugebildete Krystalle in der Combination  $\frac{1}{2}P$ ,  $0P$  tragen. Diese parallelen Fortwachsungen, welche an ähnliche Erscheinungen beim Schwerspath, Kalkspath, Quarz usw. erinnern, sind ein Beweis, dafs die Bildung dieser Schwefelkrystalle ein sehr allmäliger, durch wässrige Lösungen vermittelter Prozeß war, welcher Unterbrechungen erlitt und von Neuem begann. Für eine solche, jede vulkanische Thätigkeit ausschließende Bildungsweise sprechen noch überzeugender die Fischversteinerungen und fossilen Hölzer, welche in den schwefelführenden Schichten vorkommen. Die Fische, vorzugsweise *Lebias crassicaudus*, finden sich auf den Schichtflächen solcher Stücke, welche aus feinen alternirenden Straten von Thonmergel und Schwefel bestehen.

Die Schwefelkrystalle aus den Gruben um Grotte und

Roccalmuto zeigen zuweilen seltsame Verzerrungen, in denen man nur schwierig die bekannten Flächen wieder-erkennt. Eine solche häufig wiederkehrende Verzerrungsform zeigt Fig. 23, gezeichnet in der normalen Stellung eines Schwefelkrystalls. Die rhomboidische Tafelform wird demnach hervorgebracht durch Ausdehnung zweier paralleler Flächen der Grundform. Als Zuschärfungsflächen der Tafel erscheinen: einerseits  $p$ ,  $s$ ,  $c$ ,  $s'$ , andererseits  $n$  und  $s$ . Eine Vergleichung der rhomboidischen Tafel mit dem tetraëdrischen Kr. Fig. 22 wird über die richtige Deutung der verzerrten Form keinen Zweifel übrig lassen.

Es galt bisher als eine ausnahmslose Erfahrung, daß der aus feurigem Flusse krystallisirende Schwefel monokline Krystalle bilde. Daß indess unter gewissen Bedingungen der aus dem Schmelzflusse erstarrende Schwefel auch in der rhombischen Form, welche dem natürlich vorkommenden, sowie dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisirenden Schwefel usw. angehört, erscheinen könne, zeigt folgende Thatsache, deren Kenntniß ich Hrn. Prof. Silvestri zu Catania verdanke. Es ereignet sich nämlich zuweilen, daß eine Schwefelgrube, sey es durch Unvorsichtigkeit der Arbeiter, sey es durch Selbstentzündung, in Brand geräth. Es werden alsdann die Grubenöffnungen zugeworfen und der unterirdische Brand nach längerer oder kürzerer Zeit erstickt. Ist dies geschehen und die Grube wieder geöffnet, so finden sich zuweilen ansehnliche Theile der Strecke und Exkavationen mit geschmolzenem und wieder erstarrtem Schwefel erfüllt. Dieser natürlich aus dem Gesteine ausgeschmolzene Schwefel ist oft von derselben Reinheit, wie der in den Calcaroni (den offenen durch theilweise Verbrennung des Produkts unterhaltenen Oefen) dargestellte, und bildet sich zuweilen in ungeheuren Massen. So konnte die Grube Savarino bei Castrogiovanni zehn Tausend Cantaren (1 Cant. = 80 Kilogramm) natürlich ausgeschmolzenen Schwefels fördern, ohne die Produkte ihres Grubenbrandes zu erschöpfen.

Zu diesen entzündeten Gruben, deren Brand wieder erstickt wurde, gehört Floristella zwischen Caltanissetta und Castrogiovanni. Bei einem Besuche dieser Grube und Betrachtung des durch den Grubenbrand geschmolzenen Schwefels fiel Hrn. Silvestri die eigenthümliche Beschaffenheit desselben auf: aus einer dichten, homogenen Schwefelmasse lösten sich zollgroße rhombische Krystalle heraus, welche übrigens von genau gleicher Beschaffenheit wie die umhüllende Masse sind. In Drusen aufgewachsene Krystalle finden sich nicht, doch gestattet die Flächenbeschaffenheit jener, aus der Grundmasse sich ausschälenden Formen ziemlich genaue Messungen. Ich beobachtete an diesen interessanten Gebilden die Grundform  $p$ , das Brachydoman  $n$  und die Basis  $c$ , und bestimmte die Combinationskante zwischen  $p$  und  $n = 132^\circ 30'$  (d. h. genau gleich dem von Scacchi für den natürlichen Schwefel angegebenen Winkel), ferner die stumpfe Kante  $n : n' = 124^\circ 35'$  (nach Scacchi  $124^\circ 38\frac{1}{2}'$ ). Die Form der Krystalle von Floristella kann demnach als vollkommen identisch mit derjenigen des gewöhnlichen rhombischen Schwefels gelten; doch ist das Ansehen sehr verschieden. Die durch den Grubenbrand erzeugten Krystalle sind nur an den Kanten durchscheinend, die Flächen etwas drusig, regelmäßige Vertiefungen tragend. Bei dem Herauslösen dieser Krystalle bleiben glatte Eindrücke zurück.

Ich bestimmte das spec. Gewicht des geschmolzenen Schwefels von Floristella  $= 1,97$ , vielleicht etwas zu gering wegen kleiner Hohlräume, welche in der Masse vorhanden sind. Silvestri fand das Gewicht in zwei Versuchen  $= 2,001$  und  $2,009$ .

Der Schwefel kann demnach unter gewissen, noch nicht genau bekannten Umständen auch die rhombische Form annehmen, wenn er aus dem Schmelzflusse erstarrt. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, daß bei der sehr langsamen Erkaltung einer so erstaunlich großen Masse von Schwefel innerhalb der Grube die Krystallisation bei einer unterhalb des gewöhnlichen Erstarrungspunktes liegen-

den Temperatur stattfand. Auch aus andern Erfahrungen ist es bekannt, daß der Schwefel unter gewissen Bedingungen sehr lange und bei niedriger Temperatur flüssig oder wenigstens plastisch bleiben kann.

Die oben berichtete Thatsache, deren Kenntniss wir Hrn. Silvestri verdanken, scheint insofern auch einiges geologisches Interesse darzubieten, als sie uns lehrt, daß unter gewissen Bedingungen ein Mineral aus feurigem Flusse in einer Form sich bilden könne, in welcher wir dasselbe künstlich nur auf anderem Wege und bei einer niedrigeren Temperatur bisher darstellen können. Vielleicht dürfen wir z. B. von dem aus feurigem Flusse rhombisch erstarrten Schwefel einen Schluß auf den Quarz der vulkanischen Gesteine (z. B. gewisser Trachyte) ziehen und auch für dies Vorkommen eine Bildung aus feurigem Flusse annehmen.

Es sey noch gestattet, der interessanten Schwefelbildungen im Krater der Insel Vulcano Erwähnung zu thun: jener in vielen Sammlungen verbreiteten, durch niederträufelnde Schwefeltropfen gebildeten cylindrischen Zapfen, deren Länge bis 15 Ctm. bei einer Dicke bis zu 2 Ctm. beträgt. Bei einem Besuche jenes prachtvollen Kraters (ausgezeichnet durch das Vorkommen der Borsäure in 1 bis 2 Ctm. dicken Rinden auf den Wänden der Spalten, des Salmiaks, des Alauns, des Gypses) überzeugte ich mich, daß diese Schwefelzapfen nicht wie man gewöhnlich glaubte, Stalaktiten sind, sondern vielmehr *Stalagmiten*, welche in den Kraterspalten senkrecht emporsteigen. Dieselben sind sehr zerbrechlich, da sie, gleich dem künstlich geschmolzenen und erstarrten Schwefel, eine molekulare Umänderung aus dem monoklinen in den rhombischen Schwefel erleiden.

Natürlich gebildete Krystalle des monoklinen Schwefels scheinen bisher nicht beobachtet zu seyn. Mit Bezug hierauf wird folgende von Prof. G. Rose mir gütigst mitgetheilte Thatsache von großem Interesse seyn, daß nämlich dem Königl. mineral. Museum zu Berlin vor



Kurzem „durch Hrn. Dr. Schneider, welcher als Arzt 27 Jahre auf Java und den Molukken sich aufgehalten hat, auſser einem fuſslangen Zapfen von geschmolzenem Schwefel, auch ein Stück mit ziemlich groſsen Krystallen des monoklinen Schwefels verehrt worden ist.“

69. Arcanit <sup>1)</sup> (Glaserit, schwefelsaures Kali) von Roccalmuto.

Durch Prof. Seguenza in Messina erhielt ich im April 72 zur Untersuchung ein Salzvorkommen von Roccalmuto in der Provinz Girgenti. Das Stück zeigte, verwachsen mit Steinsalzwürfeln, Krystalle von 2 bis 20 Mm. Gröſse eines farblosen, an der Oberfläche trüben und glanzlosen Salzes, dessen Formen auf den ersten Blick an die Drillingskrystalle des Aragonits erinnern. Die gewöhnliche Gestalt ist diejenige eines scheinbar hexagonalen Prismas nebst der Basis. Mehrere Krystalle zeigen indess ganz deutlich Einkerbungen der Combinationskanten, vollkommen so wie man dieselben zuweilen bei den Aragonitdrillingsen beobachtet. Fig. 25 stellt einen einfachen, Fig. 26 *a* und *b* einen Drillingskrystall von Arcanit dar. Die Messung der Flächen geschah mit Hülfe von aufgelegten Glasplättchen. Aus mehreren etwas abweichenden Winkeln hebe ich diejenigen heraus, welche mit den von Mitscherlich am künstlichen schwefelsauren Kali ( $K_2SO_4$ ) erhaltenen Werthen am besten übereinstimmen (vergleiche Rammelsberg, Krystallogr. Chemie, S. 77).

	Mitscherlich.
$p : p' = 120^\circ 30'$	$120^\circ 24'$
$c : q = 143 \quad 10$	$143 \quad 16$
$p : q = 107 \quad 0$	$107 \quad 18.$

- 1) Nachdem Scacchi nachgewiesen, daſs das Kalinatronsulphat vom Vesuv im rhomboëdrischen System krystallisirt (*Rendiconto Acc. Nap. Marzo* 1870), folge ich seinem Vorschlage, auf dies den von Beudant (1832) gegebenen Namen Aphthalos zu beziehen, für das rhombische Salz von Roccalmuto einen der andern Namen zu wählen. Da die von Haidinger gewählte Bezeichnung Arcanit (1845) die Priorität vor dem Glaserit Hausmann's (1847) besitzt, so wähle ich den ersteren Namen für die Krystalle von Roccalmuto.



Die Krystallform ist demnach, soweit die Unvollkommenheit der Messung es gestattet, als identisch mit derjenigen des von Mitscherlich gemessenen Salzes zu betrachten.

Zur Analyse verwandte ich einen 15 Mm. grossen deutlichen Drillingskrystall. Das Salz löste sich leicht und ohne Rückstand in Wasser auf. Salpetersaures Silber gab nur einen unwägbaren Niederschlag, Magnesia war nicht nachweisbar. Die Bestandtheile des Salzes sind ausschliesslich Schwefelsäure, Kali und Natron. Davon wurden die beiden ersten direkt, das Natron aus dem Verluste bestimmt:

Schwefelsäure	49,50	(zweite Bestimmung 49,25)
Kali	33,24	
(Natron	17,26)	
	<u>100,00.</u>	

Es besteht demnach dies Salz aus:

schwefelsaurem Kali	61,47
schwefelsaurem Natron	38,53
	<u>100,00.</u>

Die Mischung entspricht nahe der durch die Formel  $4K_2SO_4 + 3Na_2SO_4$  verlangten:

schwefelsaures Kali	62,05
schwefelsaures Natron	37,94
	<u>100,00.</u>

In der vorliegenden Verbindung von Schwefelsäure, Kali und Natron genügt begreiflicher Weise die Bestimmung eines einzigen Bestandtheils, um die Menge der beiden andern zu berechnen. Legen wir die Bestimmung des Kalis = 33,24 pCt. zu Grunde, so ergibt sich Schwefelsäure = 49,94, Natron = 16,82.

Unter den Krystallen jenes einzigen mir zur Verfügung stehenden Handstücks bemerkte ich einige von scheinbar rhomboëdrischem Habitus, s. Fig. 27. Da dieselben aufgewachsen waren, so war es nicht möglich, über die Ausbildung des untern Endes Gewissheit zu erlangen. Um

zu ermitteln, ob diese scheinbar rhomboëdrischen Krystalle dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die oben angegebene, wurden kleine Mengen jener Krystalle (0,203 Gr.) zur Bestimmung des Kalis und (0,106 Gr.) zur Bestimmung der Schwefelsäure verwandt. Es ergab sich

Schwefelsäure 50,08

Kali 31,40.

Es möchte demnach nicht zu bezweifeln seyn, daß beide Ausbildungsweisen eine wesentlich identische Mischung besitzen. Die Winkel der scheinbar rhomboëdrischen Krystalle wurden bei Messungen mit aufgelegten Glasplättchen als annähernd gleich jenen aragonitähnlichen Krystallen gefunden. Ich halte demnach die scheinbar rhomboëdrischen Krystalle gleichfalls für Drillinge gebildet aus an einander gefügten Individuen, während jene erstere Art mittelst Durchwachsung gebildet ist. Die trübe Beschaffenheit der Krystalle gestattete leider weder genaue Messung, noch optische Untersuchung. Wären die Drillinge der zweiten Art demnach am untern Ende ausgebildet, so würden sie, unserer Voraussetzung gemäß, kein Rhomboëder, sondern ein Trigonoëder bilden.

Das Kalisulphat wurde bisher nur am Vesuv angegeben. Schon Haüy kannte das schwefelsaure Kali des Vesuvs. Sehr schön kam dies Salz im Nov. und Dec. 1848 im Vesuvkrater vor, und wurde durch Guiscardi beschrieben. Es waren weißse oder gefärbte, kleine sechsseitige, fadenartig zusammengereihte Tafeln und Efflorescenzen mit etwas Kochsalz und Glaubersalz (s. Roth, der Vesuv, S. 431). Auch bei der Eruption von 55 wurde es und zwar als Bestandtheil der Salzkrusten beobachtet, ebenso in den Jahren 68 und 69. Dies vesuvische Salz sollte nach den bisherigen Annahmen rhombisch krystallisiren; Scacchi wies indess vor Kurzem nach, daß seine Form die rhomboëdrische sey. Das Kalisulphat vom Vesuv ist demnach von dem Mineral von Roccalmuto zu trennen. Roccalmuto ist bisher das einzige Vorkommen dieses seltenen Minerals.

Die Krystallisation des schwefelsauren Kalis und Kalinatrons wurde bekanntlich zuerst von Mitscherlich, später namentlich in sehr eingehender Weise von Scacchi untersucht (*Polisimetria dei cristalli*, *Atti R. Acc. d. sc. Napoli* 1863, S. 10—69). Das reine schwefelsaure Kali krystallisirt zufolge diesen Untersuchungen im rhombischen Systeme (wie das natürliche Salz von Roccamuto). Ein Gehalt der Krystalle an schwefelsaurem Natron, wenn dessen Mengenverhältniß mindestens  $\frac{2}{3}$  von demjenigen des Kalisulphats beträgt, bewirkt, daß die Krystalle in einer andern polysymmetrischen, dem rhomboëdrischen Systeme angehörigen Form sich ausbilden. Das angegebene Verhältniß gilt indeß nur bei Temperaturen zwischen 15° und 28°. Bei höherer Wärme bilden sich auch noch rhombische Krystalle, selbst wenn der Gehalt an schwefelsaurem Kali unter 50 Proc. herabgeht. Man darf demnach wohl schließen, daß die Krystalle von Roccamuto sich bei einer höhern Temperatur als 28° gebildet haben. Die Salzlagerstätte von Roccamuto gehört dem untern Miocän an. Als älteste Bildung jener Gegend treten nach gefälliger Mittheilung des Hrn. Direktor Stöhr zu Grotte <sup>1)</sup> Kalke mit Orbituliten, Nummuliten und Hippuriten hervor; diese Kalkmassen ragen zuweilen isolirt als gewaltige Felsklötze empor. Das Salz ruht in Thonmassen und ist mit Gyps verbunden. Es wird durch Tagebau gewonnen, doch ist die Ausbeute nur eine sehr geringe, da sich der Preis des englischen Salzes in Girgenti billiger stellt, als derjenige des Salzes aus der nur 15 Mgl. fernen Lagerstätte von Roccamuto. Ueber der Salzformation ruhen schwefelführende Mergel, darüber mächtige Gypse und als Decke des Höhenzugs weißse thonige Mergel mit Foraminiferen, sowie mit Fischschuppen und -zähnen. Dies sind die sogenannten Trubi. Der Platanifluß, welcher einige Mgl. südöstlich von Roccamuto entspringt, seinen Lauf zuerst gegen N., dann nach W. und SW. nimmt, durchbricht, kaum 1 Mgl. nördlich Roccamuto, jenen Höhenzug und legt das angedeutete Profil bloß.

1) Jetzt zu Comitini.

Es ist wohl bemerkenswerth, daß bisher noch auf keiner andern Steinsalzlagerstätte Arcanit sich gefunden hat. Zu Stafsfurth, welches eine so große Menge interessanter Salze geliefert hat, fehlt es zwar nicht an Kalisulphat; dasselbe ist indess mit den Sulphaten des Kalks und der Magnesia zu Polyhalit verbunden <sup>1)</sup>.

70. Ueber einen ausgezeichneten Jordanitkrystall.

In No. 11 dieser Mitth. (s. d. Ann. Bd. 122, S. 387) wies ich auf ein neues Mineral aus dem Binnenthale hin, welches sich durch eine derjenigen des Kupferglanzes, Aragonits usw. analoge Zwillingsbildung von zwei andern ähnlichen, gleichfalls im rhombischen System krystallisirenden Schwefelverbindungen derselben Fundstätte, dem Dufrénoysit und dem Skleroklas (Sartorit, Dana) unterscheidet. Derselbe geehrte Freund, welcher mir die, der früheren Bestimmung zu Grunde liegenden Krystalle anvertraute und gestattete, das neue Mineral nach ihm zu benennen, übergab mir zur Untersuchung einen neuen, herrlichen Jordanitkrystall, der im Jahre 1871 in der Schweiz erworben war. Dieser Krystall, dessen Länge 5 Mm., Breite 3, Dicke  $1\frac{1}{2}$ , ist fast naturgetreu in Fig. 19, einer geraden Projection auf die basische Fläche, dargestellt. In jener früheren Mittheilung wurde dargethan, daß beim Jordanit außer der Basis und dem verticalen Prisma zwei Reihen von Formen entwickelt sind, welche in ihren Combinationen sich zu Pseudodihexaëdern in bekannter Weise ergänzen (z. B.  $P$  mit  $2\tilde{P}\infty$ ), nämlich Protopyramiden oder Oktaëder der Hauptreihe  $o$  und Brachydomen  $f$ . Der neue Krystall bietet nun zwei früher nicht beobachtete Reihen von Flächen dar: Oktaëder der Reihe  $u = (a : \frac{1}{3}b : c)$  und Makrodomen, von denen wieder mehrere sich zu einer dihexaëderähnlichen Form ergänzen können. Unser Krystall, wohl einer der flächenreichsten,

1) Nach einer Mittheilung von Silvestri wurde der „*Aphthalos*“ von Roccalmuto bereits 1857 erwähnt von Gianbatt. Barresi, *Dimostratore alla cattedra di Storia naturale* zu Palermo.

welche bisher im rhombischen System beobachtet wurden, ist eine Combination folgender Flächen; die neubeobachteten sind durch einen Asterisk bezeichnet:

$$\begin{aligned}
 c &= (\infty a : \infty b : c), \ oP \\
 m &= (a : b : \infty c), \ \infty P \\
 o &= (a : b : c), \ P \\
 \frac{1}{2}o &= (2a : 2b : c), \ \frac{1}{2}P \\
 \frac{1}{3}o &= (3a : 3b : c), \ \frac{1}{3}P \\
 \frac{1}{4}o &= (4a : 4b : c), \ \frac{1}{4}P \\
 \frac{1}{5}o &= (5a : 5b : c), \ \frac{1}{5}P \\
 \frac{1}{6}o &= (6a : 6b : c), \ \frac{1}{6}P \\
 \frac{1}{7}o &= (7a : 7b : c), \ \frac{1}{7}P \\
 \frac{1}{8}o &= (8a : 8b : c), \ \frac{1}{8}P \\
 \frac{1}{9}o^* &= (9a : 9b : c), \ \frac{1}{9}P \\
 u^* &= (a : \frac{1}{3}b : c), \ 3\check{P}3 \\
 \frac{1}{2}u^* &= (a : \frac{1}{2}b : \frac{1}{2}c), \ \check{P}3 \\
 \frac{1}{4}u^* &= (a : \frac{1}{4}b : \frac{1}{4}c), \ \frac{2}{4}\check{P}3 \\
 \frac{1}{6}u^* &= (a : \frac{1}{6}b : \frac{1}{6}c), \ \frac{1}{6}\check{P}3 \\
 \frac{1}{7}u^* &= (a : \frac{1}{7}b : \frac{1}{7}c), \ \frac{1}{7}\check{P}3 \\
 2f &= (\infty a : b : 2c), \ 2\check{P}\infty \\
 f &= (\infty a : b : c), \ \check{P}\infty \\
 \frac{2}{3}f &= (\infty a : b : \frac{2}{3}c), \ \frac{2}{3}\check{P}\infty \\
 \frac{1}{2}f &= (\infty a : b : \frac{1}{2}c), \ \frac{1}{2}\check{P}\infty \\
 \frac{2}{5}f &= (\infty a : b : \frac{2}{5}c), \ \frac{2}{5}\check{P}\infty \\
 \frac{1}{3}f &= (\infty a : b : \frac{1}{3}c), \ \frac{1}{3}\check{P}\infty \\
 \frac{2}{7}f &= (\infty a : b : \frac{2}{7}c), \ \frac{2}{7}\check{P}\infty \\
 \frac{1}{4}f &= (\infty a : b : \frac{1}{4}c), \ \frac{1}{4}\check{P}\infty \\
 \frac{2}{9}f^* &= (\infty a : b : \frac{2}{9}c), \ \frac{2}{9}\check{P}\infty \\
 d^* &= (a : \infty b : c), \ \bar{P}\infty \\
 \frac{1}{2}d^* &= (a : \infty b : \frac{1}{2}c), \ \frac{1}{2}\bar{P}\infty \\
 \frac{1}{3}d^* &= (a : \infty b : \frac{1}{3}c), \ \frac{1}{3}\bar{P}\infty.
 \end{aligned}$$



Aus den vorstehenden Formeln folgt, daß jedes Oktaëder der Reihe  $o$  durch ein entsprechendes Brachydoma zu einer dihexaëderähnlichen Gestalt ergänzt wird. In derselben Relation stehen  $\frac{1}{3}n$  zu  $d$  und  $\frac{1}{6}u$  zu  $\frac{1}{2}d$ , indem sie ein Pseudodihexaëder anderer Ordnung darstellen, wie jene durch Glieder der Reihe  $o$  und  $f$  gebildete. Der Krystall ist, wie Fig. 19 zeigt, ein Zwillings, in welchem das eine Individ über das andere vorherrscht. Auf den Randflächen der scheinbar hexagonalen Tafel ist die Gränze der Individuen durch stumpfe aus- und einspringende Kanten bezeichnet, welche durch Formen der Reihen  $o$  und  $f$ ,  $o$  und  $f$  gebildet werden. Dünne Zwillingslamellen sind außerdem einer jeden der beiden Krystallhälften eingeschaltet und erscheinen als feine Linien. Bei der ersten Bestimmung des Jordanits (1862) bediente ich mich eines Goniometers, welches zwar mit einem genauen Centrir-Apparat, doch nicht mit einem Fernrohr versehen war. Ich habe deshalb den damals beschriebenen Krystall nochmals mit dem grösseren Goniometer gemessen und stelle die älteren (I) und die neueren (II) Resultate neben einander:

	I.	II.
$\frac{1}{4}o : c =$	$133^{\circ} 0'$	$133^{\circ} 1'$
$\frac{1}{3}o : c =$	$139 \ 22\frac{1}{2}$	$139 \ 21$
$\frac{1}{2}o : c =$	$148 \ 30$	$148 \ 30.$

Es liegt demnach kaum ein Grund vor, die früher berechneten Axenverhältnisse zu ändern. Auch die Winkel des neuen Krystalls stimmen sehr nahe mit den früher angegebenen überein. Ich fand nämlich

$$\frac{1}{4}o : c = 115^{\circ} 0' \quad (\text{ber. aus den Axen des älteren Krystalls} = 115^{\circ} 0')$$

$$\frac{1}{2}o : c = 148 \ 28 \quad (\text{ber. } 148^{\circ} 30').$$

Als Ergänzung der früher gegebenen Winkeltabelle mögen hier die Neigungen der neuen Flächen gegen die Basis eine Stelle finden:

$$\frac{1}{9}o : c = 154^{\circ} 31'$$

$$\frac{2}{9}f : c = 155 \quad 42\frac{1}{2}$$

$$u : c = 97 \quad 56$$

$$\frac{1}{2}u : c = 112 \quad 41\frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{4}u : c = 119 \quad 8$$

$$\frac{1}{6}u : c = 129^{\circ} 54'$$

$$\frac{1}{7}u : c = 134 \quad 17\frac{1}{2}$$

$$d : c = 110 \quad 42$$

$$\frac{1}{2}d : c = 127 \quad 5$$

$$\frac{1}{3}d : c = 138 \quad 35.$$

Der geschilderte Jordanitkrystall, von bewundernswerthem Flächenglanz, ruht, an beiden Enden frei ausgebildet, in einer mit zierlichen Quarzkrystallen bekleideten Druse des bekannten weissen Dolomits. Auf derselben Stufe bemerkt man ferner gelbe Blende, Eisenkies, Adular, Schwerspath (wohl die wegen ihres Strontiangehalts von Prof. Sartorius Barytocölestin genannte Varietät <sup>1)</sup>).

#### 71. Glimmerkrystalle vom Vesuv.

Wir verdanken Hrn. Hessenberg, wie bekannt, eine ausgezeichnete Arbeit über den vesuvischen Glimmer, durch welche die so lange bestehenden Zweifel hinsichtlich des Krystallsystems dieses Minerals endlich gehoben, und das Axenverhältniß mit einer solchen Genauigkeit bestimmt wurde, daß fernere Untersuchungen schwerlich eine Correction desselben veranlassen werden (s. Miner. Notizen No. 7, S. 15—28, 1866). Wenn ich mir gestatte, nach jener hervorragenden Arbeit meines Freundes nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen, indem ich die naturgetreue Zeichnung eines Glimmerkrystalls (Fig. 24, 24a) nebst einigen Messungen mittheile, so geschieht es, einerseits um zu zeigen, wie genau mit Hessenberg's Messungen die meinigen übereinstimmen, andererseits weil ich wohl vermuthen darf, daß nur wenige Fachgenossen gleich ausgezeichnete Glimmerkrystalle wie Fig. 24 gesehen haben. Unser Krystall von röthlich gelber Farbe zeigt ein durchaus monoklines Ansehen, und ist eine Combination folgender Formen:

Hauptrhomboëder  $r = (a : a : \infty a : c), R$

Dihexaëder  $o = (3a : \frac{3}{2}a : 3a : c), \frac{2}{3}P2$

"  $M = (\frac{3}{2}a : \frac{3}{4}a : \frac{3}{2}a : c), \frac{1}{4}P2$

zweites Prisma  $h = (a : \frac{1}{2}a : a : \infty c), \infty P2$

Basis  $c = (\infty a : \infty a : \infty a : c), 0P$

1) Die chemische Zusammensetzung des Jordanit's wurde vor Kurzem durch Hrn. Sipöcz im Laboratorium des Hrn. Prof. Ludwig zu Wien erforscht, s. Mineral. Mitth. von Tschermak 1873 1. und 2. Heft.

Wie unsere Zeichnung erkennen läßt, tritt von den genannten Formen nur das Hauptrhomboëder vollflächig auf; freilich zeigen seine Flächen zufolge der unvollzähligen Entwicklung von  $o$ ,  $M$  und  $h$  eine sehr verschiedene Gestalt. Die beiden Dihexaëder  $o$  und  $M$  treten nur mit einem Drittel ihrer Flächen auf, und zwar  $o$  auf der vordern,  $M$  auf der hintern Seite. In gleicher Weise zeigt auch das zweite hexagonale Prisma nur ein Drittel seiner Flächen. So entsteht eine scheinbar monokline, parallellflächige Form, deren Flächen unter Voraussetzung eines monoklinen Systems auch in folgender Weise bezeichnet werden könnten.

$$\begin{aligned} r &= (a : \frac{1}{3}b : c) \\ r'' &= (\frac{1}{3}a' : \infty b : c) \\ o &= (a : b : c) \\ M &= (\frac{1}{3}a' : \frac{1}{2}b : c) \\ h &= (\infty a : b : \infty c) \\ c &= (\infty a : \infty b : c). \end{aligned}$$

Die Axen worauf sich diese Formeln beziehen, würden sämtlich rechtwinklig zu einander stehen und sich verhalten  $a : b : c = 0,57735 : 1 : 1,64400$ . Es leuchtet ein, daß wir den dargestellten Krystall auch als rhombisch würden betrachten können, unter Voraussetzung derselben Hemiedrie, welche den Humit auszeichnet. Das eben angegebene Verhältniß der Axen  $a$  und  $b$  ist indeß genau gleich demjenigen der Tangenten von  $30^\circ$  und  $60^\circ$ , woraus folgt, daß die ebenen Winkel der Basis  $= 120^\circ$  und  $60^\circ$ . Diese Winkel schließen den Glimmer aus dem monoklinen und rhombischen Systeme aus. Nach den Arbeiten Hessenberg's und von Kokscharow's waltet nicht der mindeste Zweifel ob, daß unser vesuvischer Glimmer dem hexagonalen Systeme angehört.

Der Reflex der Flächen des dargestellten Krystalls und zwar besonders der Flächen  $r$  und  $h$  ist so vollkommen, wie man ihn nur bei wenigen Mineralien findet. Um den rhomboëdrischen Charakter zu prüfen maß ich

$$r : c = 99^{\circ} 59'$$

$$r' : c = 100 \quad 0$$

$$r'' : c = 100 \quad 0.$$

Die fast vollkommene Uebereinstimmung dieser Winkel liefert den Beweis für den rhomboëdrischen Charakter der Flächen  $rr'r''$ . Legen wir, wie es auch von Hesseberg geschehen, den Winkel  $100^{\circ} 0'$  zu Grunde, so berechnet sich die Polkante von  $r = 62^{\circ} 57'$  und das Axenverhältniß  $a : c = 1 : 4,91138$ .

Eine Vergleichung der folgenden Winkel wird den Beweis für die treffliche Ausbildung des gemessenen Krystalls liefern.

Gemessen.	Berechnet.
$r : h = 148^{\circ} 31'$	$148^{\circ} 31' 30''$
$r' : h' = 148 \quad 34$	"
$o : o' = 122 \quad 50$	$122 \quad 51 \quad 52$
$o : r = 150 \quad 2\frac{1}{2}$	$150 \quad 2 \quad 34$
$o' : r' = 150 \quad 3$	"
$o : c = 106 \quad 57\frac{1}{2}$	$106 \quad 58 \quad 59$
$o' : c = 106 \quad 58$	"
$M : c' = 98 \quad 37$	$98 \quad 40 \quad 56$
$M' : c' = 98 \quad 41$	"
$M' : h' = 119 \quad 41$	$119 \quad 37 \quad 18$
$M : r'' =$	$150 \quad 22 \quad 42$
$M : M' = 120 \quad 45$	$120 \quad 45 \quad 24$
$o : M =$	$154 \quad 20 \quad 4.$

## 72. Ueber den angeblichen Epidot vom Vesuv.

Hr. Marignac las im Jahre 1848 in der *Soc. de Phys. et d'Hist. nat.* zu Genf eine Arbeit über den Epidot, in welcher er Zwillingskrystalle einer Epidotdruse beschrieb, die von L. Necker dem Genfer Museum geschenkt waren (*Arch. d. sc. phys. et nat. Suppl. à l. Bibl. univ.* No. 14). Jener Aufsatz von nur wenigen Seiten war für die Kenntniss des Epidotsystems von großer Wichtigkeit, indem Marignac für die Krystalle des Epidots eine neue, von der früheren Mohs'schen abweichende Aufstellung vor-

schlug, welche jetzt eine fast allgemeine Annahme gefunden hat. Auch abgesehen von dem krystallographischen Interesse jener Arbeit, war die Mittheilung vom Vorkommen des Epidots am Vesuv geeignet, die Aufmerksamkeit in hohem Grade auf sich zu ziehen. Der Epidot war und ist bis jetzt niemals auf vulkanischer Lagerstätte beobachtet worden und gehört demnach zu der, durch die neuere Forschung stets sich vermindernden Zahl von Mineralien, deren Lagerstätten ausschliesslich gewissen geologischen Formationen angehören. Freilich wohnt jenen sog. Gesetzen, welche der Ausdruck sind für die Beobachtung der Mineralien in den verschiedenen Gesteinen, nur ein bedingter Werth bei. Lang bewährte Erfahrungen erweisen sich in Folge einzelner Funde als Täuschungen. Geraume Zeit hielt man z. B. dafür, daß die cerhaltigen Mineralien, Orthit und Monazit, nicht in vulkanischen Gesteinen vorkämen, bis sie sich theils am Vesuv, theils am Laacher See in den Auswürflingen fanden.

Der Fundort der von Marignac so trefflich beschriebenen Krystalle ist nicht ohne Anzweiflung geblieben. So findet sich in einem verdienstvollen Werke über den Vesuv die vielleicht überkritische Bemerkung „die von Marignac, als vom Vesuv abstammend, beschriebenen Epidote, deren Herkunft von dieser Oertlichkeit zweifelhaft ist, gehören dem Augit an“. Konnte ein Forscher wie Marignac nach einer „*étude approfondie*“ der in Rede stehenden Krystalle, welche er in sorgsamer, auch in Des Cloizeaux's Atlas (Fig. 115) übergegangener Zeichnung darstellte, in Bezug auf die Bestimmung, ob Epidot oder Augit, irren?

Bei dem doppelten, sowohl krystallographischen als geologischen Interesse der erwähnten Krystalle, war es schon seit lange mein Wunsch, dieselben durch Autopsie kennen zu lernen. Hr. Marignac kam meiner Bitte in dankenswerthester Weise entgegen, indem er im März 72 mir sowohl das betreffende Stück zeigte, als auch dasselbe



später zur genaueren Untersuchung sandte, die briefliche Bemerkung hinzufügend, daß durch Verwechslung der Etiquetten der Necker'schen Sammlung wahrscheinlich ein Irrthum in der Angabe des Fundorts entstanden sey. Die Betrachtung des Handstücks hat mir die Gewissheit gegeben, daß dasselbe nicht vom Vesuv stammen könne. Es ähnelt vielmehr fast vollkommen den Vorkommnissen von Ala oder auch von Zermatt und rührt wohl unzweifelhaft von einem dieser beiden Punkte her. Die Krystalle, bis 8 Mm. groß, erfüllen eine 30 Mm. große Druse, deren Muttergestein aus derbem Epidot nebst sehr wenig Klinochlor besteht. Keine Spur der bekannten Vesuvmineralien findet sich im Gemenge dieses Handstücks, welches seine gerundete Form wohl als ein Gerölle erhalten hat.

Selbst nachdem in Folge des nicht vulkanischen Vorkommens die Stufe einen Theil ihres Interesses verloren, behält sie einen nicht geringen krystallographischen Werth durch Auftreten einiger seltenen, sowie einer wohl nicht sicher bisher bestimmten Fläche. Die Krystalle scheinen sämtlich Zwillinge zu seyn, gebildet nach dem beim Epidot gewöhnlichen Gesetze: „Zwillingsebene  $T^a$ “. Fig. 28 stellt einen kleinen Krystall dar, welchen ich genauer untersuchen konnte. Unter Voraussetzung der Grundform von Marignac, welche von Des Cloizeaux, von Kokscharow und in der 8. Aufl. seiner vortrefflichen Elemente der Min. auch von Naumann ist adoptirt worden, haben wir eine Combination folgender Formen:

$$\begin{aligned}
 n &= (a' : b : c), P \\
 E &= (a' : \frac{1}{3}b : c), (5P5) \\
 \eta &= (\frac{2}{7}a' : \frac{2}{3}b : c), \frac{7}{2}P\frac{7}{2} \\
 \varepsilon &= (3a : 3b : c), -\frac{1}{3}P \\
 r &= (a' : \infty b : c), P\infty \\
 l &= (\frac{1}{2}a' : \infty b : c), 2P\infty \\
 s &= (a : b : \infty c), \infty P \\
 u &= (a : 2b : \infty c), \infty P2 \\
 M &= (\infty a : \infty b : c), 0P \\
 T &= (a : \infty b : \infty c), \infty P\infty \\
 P &= (\infty a : b : \infty c), (\infty P\infty).
 \end{aligned}$$

Der von Hrn. Marignac untersuchte, von Des Cloizeaux neu gezeichnete Krystall enthält aufser  $n, \varepsilon, r, l, z, u, M, T, P$  noch folgende Flächen:  $(6P6), -(\frac{2}{3}P2), -(P4), -P\infty, -\frac{1}{3}P\infty, -2P\infty, (P\infty), \frac{10}{3}P\frac{7}{3}$ . Diese letztere Fläche ist es, von welcher ich oben sagte, daß ihre Bestimmung vielleicht nicht sicher sey. Es ist die oben mit  $\eta$  bezeichnete Fläche. Wenn die von Marignac gegebene Formel  $= (\frac{3}{10}a' : \frac{7}{10}b : c)$  richtig wäre, so kann die bezeichnete Fläche nicht in die Zone  $n' : z : l$  fallen. Dies ist aber, wie ich mich überzeugen konnte, in der That der Fall, wie es auch die Formel  $\frac{7}{3}P\frac{7}{3}$  erheischt.

Für diese letztere Flächenlage berechnen sich folgende Winkel:

	Gemessen.
$\eta : M = 99^\circ 11'$	
$\eta : P = 123 \quad 49$	
$\eta : T = 143 \quad 37$	143 35
$\eta : n = 146 \quad 38\frac{1}{2}$	146 30
$\eta : z = 157 \quad 25\frac{1}{2}$	
$\eta : l = 143 \quad 37\frac{1}{2}$	
$\eta : \eta = 112 \quad 22$	

Man bemerke, daß die Neigung von  $\eta$  zu  $T$  und  $l$  fast genau dieselbe ist.

Für das Hemioktaëder  $\frac{10}{3}P\frac{7}{3}$  gibt von Kokscharow (s. Mat. III, S. 338) folgende Neigungen an:

	Gemessen von Marignac.
$\frac{10}{3}P\frac{7}{3} : M = 98^\circ 40'$	98° 40'
$\text{„} : P = 123 \quad 40\frac{1}{2}$	123 37
$\text{„} : T = 143 \quad 30\frac{2}{3}$	143 48.

Zwei der eben angeführten Messungen stimmen demnach näher überein mit denjenigen Werthen, welche sich aus der Formel  $\frac{10}{3}P\frac{7}{3}$  berechnen, als mit denen der Formel  $\frac{7}{3}P\frac{7}{3}$ . Nichtsdestoweniger halte ich diese letztere Bestimmung für die richtige, weil nur sie der beobachteten Zone entspricht. Bereits Des Cloizeaux hat der fraglichen Fläche sowohl in der Fig. 115 des Atlas zu seinem Manuel als auch in der Kugelprojection die durch jene

Zone bedingte Lage gegeben. Ebenso haben von Zepharovich (Sitzungsber. d. Kais. Ak. Bd. XLV, Jahrgang 1862) und Schrauf (Sitzungsber. d. Kais. Ak. Bd. LXIV, Jahrg. 1871) in ihren trefflichen Arbeiten über den Epidot jene Marignac'sche Fläche als  $\frac{7}{2}P\frac{7}{3}$  vermuthungsweise gedeutet. Ich darf vielleicht die Bemerkung hinzufügen, daß ich die Fläche  $\eta$  als  $\frac{7}{2}P\frac{7}{3}$  bestimmte, bevor ich Kenntniß von der Erwähnung derselben bei Des Cloizeaux, Zepharovich und Schrauf besaß.

An dem beschriebenen Krystall wurde ferner gemessen die Zwillingskante  $n : n = 138^\circ 9'$  (ber.  $138^\circ 7\frac{1}{2}'$ ). Die Bestimmung von  $E$  als  $(5P5)$  geschah durch die Messung  $E : n = 152^\circ 43'$  (ber.  $152^\circ 49\frac{1}{2}'$ ).

### 73. Ueber den Mikrosommit <sup>1)</sup>.

Mit dem Namen Mikrosommit bezeichnete Scacchi ein von ihm zuerst in den Auswürflingen der Vesuv-Eruption von 1872 beobachtetes Mineral (*Contrib. mineral. Incendio Ves. Atti R. Acc. Nap. Ottobre 72*). Scacchi theilt über diese neue Species folgendes mit: „Krystallform hexagonal, Prismen begränzt durch die Basis. Sehr klein, sodaß 20 Kryställchen etwa 1 Mgr. wogen. Mit Rücksicht auf ihre Form könnte man sie dem Nephelin zuzählen, doch scheint es mir nicht, daß sie mit diesem Mineral zu vereinigen sind. Sie unterscheiden sich nämlich durch ihre zuweilen vorhandene Gruppierung in Büscheln und mehr noch in chemischer Hinsicht durch ihren Chlorgehalt. Eine qualitative Prüfung des in Chlorwasserstoffsäure löslichen Minerals ergab Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Kali, Natron, Chlor und Schwefelsäure. Ob die beiden letzteren deren Menge etwa 6 Proc. — für jeden dieser Stoffe — gefunden wurde, zur Constitution des Minerals gehören, dürfte einem Zweifel unterliegen, da es sehr schwierig ist, die Kryställchen rein auszusuchen.“

Unter den von Hrn. Scacchi mir verehrten Auswürflingen waren auch solche, welche in den Drusen Mikrosommit als neugebildetes Mineral enthielten. Es findet

1) Bereits vorgelegt d. K. Akad. d. Wissensch. zu Berlin durch G. Rose, 27. März 1873.

sich in den beiden Arten der bei der letzten Eruption aus dem grossen Schlunde im Atrio ausgeschleuderten Blöcken, den monolithischen — welche aus einem einzigen Fragmente alter poröser Sommalaven bestehen — und den conglomeratischen — dies sind locker verbundene Lavabruchstücke nebst losen Augitkrystallen —; beide Arten pflegen von einer dünnen Schale neuer Lava umschlossen und zusammengehalten zu seyn. Bei den monolithischen Blöcken erfüllen die durch Sublimation entstandenen Neubildungen (Leucit, Sodalith, Mikrosommit, Augit, Hornblende, Eisenglanz) die Poren, bei den Conglomeraten die Zwischenräume der einzelnen Stücke.

Der Auswürfling, aus welchem die zur Untersuchung verwandten Kryställchen stammten, war monolithisch, eine röthlichbraune Leucitlava; die bis erbsengrossen Leucite in der für diese Blöcke der Eruption von 1872 charakteristischen Weise zersetzt; die Augite scheinbar unverändert. Die Poren beherbergen ausser Mikrosommit nur noch Eisenglanz. Die Prismen des neuen Minerals sind ausserordentlich klein. Nur das Interesse, welches dieselben wegen ihrer Bildung durch Sublimation erweckten, konnte den Aufwand von Zeit rechtfertigen, welchen das Aussuchen von etwa 1500 Kryställchen im Gewichte von  $\frac{1}{10}$  Gr. aus dem grob gepulverten Gesteine erheischte.

Krystallsystem hexagonal. Die Formen prismatisch, durch die matte Endfläche begränzt. Die Kanten zwischen Prisma und Basis sind zuweilen abgestumpft durch ein Dihexaëder. Gemessen die Neigung des Dihexaëders zum Prisma = circa  $111^{\circ} 50'$ . Daraus das Axenverhältniß  $a : c = 2,88 : 1$ .

Dihexaeder-Endkante =  $158^{\circ} 34'$  ber.

„ Seitenk. =  $43^{\circ} 40'$  „

Die angegebenen Axenwerthe und Winkel sind nur als Annäherungen zu betrachten. Die Flächen des Prismas sind vertical gestreift, zuweilen fast gerundet. Farblos, wasserhell. Härte etwa gleich Feldspath. Spec. Gew. 2,60 (bei  $15^{\circ} \text{C.}$ ). Nur schwierig v. d. L. schmelzbar.

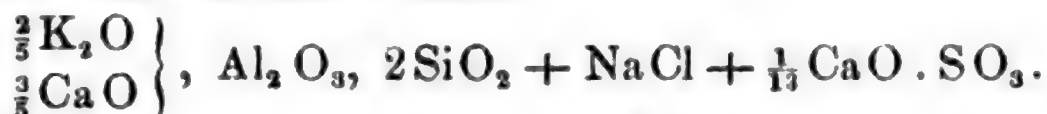
Selbst bei heftigstem Glühen zeigt sich kein Glühverlust. In Chlorwasserstoff-, wie in Salpetersäure zersetzbar unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure. Die salpetersaure Lösung gibt mit salpetersaurem Silber eine starke Fällung von Chlorsilber. Zunächst wurden durch eine qualitative Prüfung sämtliche von Scacchi angegebenen Bestandtheile bestätigt. Die Analyse, zu welcher nur  $\frac{1}{10}$  Gr. reinsten Substanz zur Verfügung stand, ergab:

Kieselsäure	33,0
Thonerde	29,0
Kalk	11,2
Kali	11,5
Natron	8,7
Chlor	9,1
Schwefelsäure	1,7
	<hr/> 104,2.

Denken wir uns das Chlor mit Natrium verbunden ( $9,1 \text{ Cl} + 5,9 \text{ Na}$ ; diese letzteren entsprechend 8,0 Proc. Natron), so vermindert sich der Ueberschuß der Analyse auf 2,1 Proc., und wir erhalten neben 5,9 Na noch 0,7 Proc. Natron. Die in der Analyse angegebene Natronmenge wurde in Gemeinschaft mit dem Kali als Sulfat gewogen und durch Subtraction des aus dem Kaliumplatinchlorid berechneten Kali bestimmt. Es ist mir deshalb wahrscheinlich, daß der Gehalt an Natron etwas zu hoch ausgefallen und daß dieß Alkali ausschliesslich mit Chlor zu Chlornatrium verbunden ist. Die Sauerstoffmengen der Kieselsäure ( $= 18,0$ ) und der Thonerde ( $= 13,5$ ) verhalten sich nahe wie 4 : 3, so daß dieser Theil der Mischung  $= \text{Al}_2 \text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ , wie bei Sodalith, Nosean und Haüyn. Der Mikrosommit enthält in isomorpher Mischung Kalk und Kali und stellt demnach ein Halbsilicat von Thonerde, Kalk, Kali dar, verbunden mit Chlornatrium und einer kleinen Menge von schwefelsaurem Kalk. Die Formel  $\left. \begin{array}{l} \frac{2}{3} \text{K}_2\text{O} \\ \frac{3}{5} \text{CaO} \end{array} \right\}, \text{Al}_2 \text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + \text{NaCl}$  würde folgende Mischung ergeben: Kieselsäure 34,03; Thonerde 29,15; Kalk 9,53;



Kali 10,69; Natrium 6,52; Chlor 10,08. Nehmen wir die kleine Menge des Kalksulfats in die Formel auf, so würde die gefundene Mischung sich annähernd durch folgendes Bild darstellen lassen:



Diese Formel würde folgende Mischung erheischen:

Kieselsäure	33,0	
Thonerde	28,3	
Kalk	10,5	
Kali	10,4	
Natrium	6,3	Natron 8,5
Chlor	9,8	
Schwefelsäure	1,7	
	<hr/> 100,0	<hr/> 102,2.

Erwägen wir, daß zur Analyse kaum  $\frac{1}{10}$  Gr. zur Verfügung stand, so kann die Uebereinstimmung der gefundenen und der aus jener Formel berechneten Mischung wohl als befriedigend gelten.

Der Mikrosommit enthält demnach wie der Sodalith Chlornatrium. Die Silicatmischung beider Mineralien ist nach demselben Typus gebildet; während aber der Sodalith neben der Thonerde nur Natron enthält, ist im Mikrosommit statt des letztern Kali und Kalk vorhanden. Durch seinen Kalkgehalt ist der Mikrosommit auch dem Haüyn vergleichbar, welcher indeß eine überwiegende Menge von Schwefelsäure und nur wenig Kali und Chlor enthält. Der Mikrosommit verbindet die Sodalithgruppe mit dem Nephelin, welchem das neue Mineral in der Form nahe steht. In der That stimmt das stumpfste der von Des Cloizeaux am Nephelin angegebenen Dihexaëder [ob wirklich vorkommend?] nahe überein mit dem Dihexaëder der neugebildeten vesuvischen Prismen, deren Entstehung durch eine Einwirkung der mit Chlornatrium beladenen vulkanischen Dämpfe auf die Leucite (Kali, Thonerde) und Augite (Kalk) zu erklären ist. Wir begegnen demnach hier einem neuen Beispiel der Mitwirkung des Meer-

salzes bei der Mineralbildung vulkanischer Processe. — Wie der Davyn und Cancrinit Nepheline sind mit einem Molekül von kohlensaurem Kalk, so ist der Mikrosommit ein Nephelin mit einem Mol. Chlornatrium. Es können demnach der Nephelin nebst Davyn, Cancrinit und Mikrosommit einerseits, Sodalith, Nosean, Haüyn, Lasurstein andererseits als isodimorphe Verbindungen betrachtet werden; — vorausgesetzt, daß in der That dem Nephelin die Formel  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$  zukommt, welche Rammelsberg (Zeitschr. d. geol. Ges. Bd. XXI, S. 123) aufstellt.

74. Ueber ein neues Mineral (Chalkomorphit) auf einem Einschlusse in der Lava von Niedermendig.

Hr. Dressel, vormalig zu Laach, jetzt Professor in Quito, beabsichtigte als Ergänzung der werthvollen Arbeit des Prof. Wolf über die „Auswürflinge des Laacher Sees“ (siehe Zeitschr. der deutsch. geol. Ges. Bd. XIX, S. 451 — 492, Bd. XX, S. 1 — 78) eine Untersuchung und Beschreibung der in den Lavaströmen von Niedermendig und Mayen vorkommenden Mineralien. Leider vereitelte die Uebersiedlung Dressel's nach Quito die Ausführung jener Arbeit. Als vor einer Reihe von Jahren Hr. Dressel die von ihm gesammelten Vorkommnisse aus jenen Strömen mir zeigte, wurde meine Aufmerksamkeit auf ein Stück dichten Kalks gelenkt, einen Einschlufs aus jener Lava, auf dessen Oberfläche und in dessen Klüften feine wasserhelle Nadeln eines dem äußern Ansehen zufolge Mesotyp-ähnlichen Minerals aufgewachsen waren. Da diese Krystalle bei ihrem Flächenglanz trotz ihrer Kleinheit genaue Messungen zu gestatten schienen, so erbat ich von Hrn. Dressel ein Stückchen jenes Kalkeinschlusses, um durch genauere Bestimmung der Prismen einen kleinen Beitrag zu der von Dressel beabsichtigten Arbeit zu liefern. Als ich nach Verlauf längerer Zeit die kleinen Nadeln (Länge 1 — 4 Mm.; Dicke  $\frac{1}{10}$  —  $\frac{1}{2}$  Mm.) genauer betrachtete, nahm ich wahr, daß sie dem Anscheine nach eine Combination des hexagonalen Prisma's mit der Basis bilden. Da die Vermuthung, daß hier Nephelin, Apatit

oder Aragonit vorliege, sich nicht bewahrheitete, so mussten die Krystalle, weil wahrscheinlich einem neuen Mineral angehörig, ein erhöhtes Interesse erwecken. Es gelang, dieselben am Fernrohrgoniometer genau zu messen.

Krystallsystem hexagonal Axenverhältnifs  $a$  (Seitenaxe) :  $c$  (Verticalaxe) = 1 : 1,8993. Beobachtete Formen:

$$(a : a : \infty a : c), P$$

$$(a : a : \infty a : \infty c), \infty P$$

$$(\infty a : \infty a : \infty a : c), 0 P.$$

Der Berechnung wurde zu Grunde gelegt die gemessene Neigung der Basis zu einer Dihexaëderfläche =  $114^{\circ} 24'$ .

Daraus berechnet sich die Endkante von  $P = 124^{\circ} 56\frac{1}{2}'$

„ „ „ „ Seitenk. „  $P = 131 \ 12$

Neigung der Flächen  $P$  zur Verticalen =  $24 \ 24$

„ „ Endkanten  $P$  zur Verticalen =  $27 \ 46$ .

Die Kanten des Prismas wurden genau =  $120^{\circ}$ , die Combinationskante von  $\infty P : 0 P$  genau =  $90^{\circ}$  gemessen. Spaltbar parallel der Basis, deutlich. Spec. Gewicht nach zwei Versuchen 2,51 und 2,57. Glasglänzend. Härte etwa gleich Apatit. Die wasserhellen Prismen brausen nicht im Geringsten mit Säuren. Im Kolben erhitzt, geben sie reichlich Wasser, werden dabei weiß und glanzlos. V. d. L. krümmen sich die feinen Nadeln wurmähnlich (gleich dem Skolezith), schmelzen aber nur schwer an den Spitzen. Auflöslich in Chlorwasserstoffsäure sowohl im ungeglühten als im geglühten Zustande unter Abscheidung der Kieselsäure im gallertartigen Zustande. Die qualitative Prüfung ergab Kieselsäure, wenig Thonerde, Kalk, Natron und Wasser. Zur quantitativen Analyse stand nur eine kleine Menge (0,26 Gr.) zur Verfügung. Dieselbe bestand zum allergrößten Theile aus wasserhellen Krystallnadeln, dazu aus einer kleinen Menge der wasserhellen strahligen Rinde, welche — wesentlich aus denselben Nadeln gebildet — den frei ausgebildeten Prismen zur Unterlage diente. Wie ich später fand, war diese strahlige Rinde nicht vollkommen frei von eingemengtem

kohlensaurem Kalk, sodaß im Glühverluste sich etwas Kohlensäure verbirgt. Es wurden folgende Bestandtheile quantitativ bestimmt: Wasser mit etwas Kohlensäure (aus dem Glühverlust) = 16,4 Proc., Kieselsäure 25,4, Thonerde 4,0, Kalkerde 44,7. Der Verlust wird zum Theil durch einen Gehalt an Natron bedingt. Die Kieselsäure wurde auf ihre Reinheit durch Verflüchtigung mit Flusssäure geprüft. Das durch seine Form und Mischung sich als neu erweisende Mineral, dessen Analyse wegen fehlenden Materials für jetzt leider nicht wiederholt werden konnte, ist vielleicht als eine Verbindung eines Kalksilikats mit einem Kalkhydrat aufzufassen.

Für dies Mineral, dessen genauere chemische Analyse vorbehalten bleiben muß, erlaube ich mir den Namen Chalkomorphit vorzuschlagen, welcher die Bildung desselben aus dem Kalkeinschlusse der Lava andeuten soll. Da Kalkeinschlüsse in der Lava von Mayen und Niedermendig nicht ganz selten sind, so gelingt es vielleicht bald, das Mineral wieder aufzufinden und seine Zusammensetzung genauer zu ermitteln. Noch ist zu bemerken, daß in andern Kalkeinschlüssen der Niedermendiger Lava kleine haarfeine seidenglänzende Prismen vorkommen, welche (kieselsäurefrei) dem Chalkomorphit nicht angehören<sup>1)</sup>.

- 1) Das neue Mineral wurde bereits wieder gefunden durch Hrn. Stud. Joh. Lehmann aus Königsberg, in einem Kalkeinschlusse der Niedermendiger Lava, leider in nur geringer Menge.

Anmerkung 1. Untersuchung eines *Kalknatronfeldspaths* aus einer *Lava des Hochlandes von Quito* (Ergänzung zu No. 50 und 65 dieser Mitth.). Noch vielfach ist bekanntlich die Ansicht verbreitet, daß die Vulkane des äquatorialen Amerika keine Lavaströme ergossen hätten, ein Irrthum, welcher vorzugsweise aus einem Ausspruche J. B. Boussingault's entsprungen ist. „Nirgend beobachtet man, schreibt B. an Humboldt in diesem Lande (Ecuador) Etwas, was auf einen Lavastrom schließen lassen könnte. Niemals ist aus diesen Kratern etwas Anderes ausgeworfen worden, als Schlamm Massen, elastische Flüssigkeiten und glühende mehr oder weniger verschlackte Trachytblöcke, welche oft in beträchtliche Entfernungen geschleudert wurden“ (v. Humboldt, Kleinere Schriften I, S. 200). Die Mittheilungen, welche bereits durch die HH. Dr. Reifs und Stübel, sowie durch Hrn. Prof. Wolf in Quito über ihre wichtigen geologischen Untersuchungen des Hochlandes von Quito nach Europa



gelangt sind, haben jenen Ausspruch des französischen Reisenden nicht bestätigt. Wolf, durch seine Arbeiten im Laacher Gebiete trefflich vorbereitet zu Untersuchungen auf jenem gröfseren Schauplatz, schreibt (d. d. Quito 1. Febr. 73). „Alle ecuadorischen Vulkane, seyen sie thätig oder erloschen, — der Chimborazo nicht ausgenommen — weisen die schönsten und deutlichsten Lavaströme auf; ja ich behaupte noch mehr: die meisten, wenn nicht alle jene Vulkane sind der Hauptsache nach aus Lavaströmen aufgebaut. Es dürfte schwer seyn, in der Welt schönere und grofsartigere Lavaströme zu finden als am Antisana, die zudem noch ganz frisch und wahrscheinlich im vorigen Jahrhundert geflossen sind, — gar nicht zu reden von den wundervollen aber ältern Perlit- und Obsidianströmen desselben Vulkans. — Der ganze Fufs des Chimborazo ist von radiallaufenden Lavaströmen, meist mit schöner Säulenabsonderung, umgeben.“ In einer reichen Sammlung ecuadorischer Gesteine, welche Wolf dem Kloster Laach verehrt hatte, sah ich Proben der Lavaströme des Tunguragua, welche über Gneifs geflossen sind. Die Cordillerengesteine jener Sammlung bestehen vorzugsweise aus dunklen, fast dichten Trachyten. Eine grofse Monotonie der vulkanischen Erzeugnisse scheint dort zu herrschen. Was Hrn. Wolf am Meisten überraschte, und was seine Sammlung bewahrheitet, ist das fast vollständige Fehlen von Drusenmineralien oder mineralreicher Auswürflinge. Als ein Unicum erwähnt Wolf einen im Bimmsteintuff gefundenen Block mit kleinen aufgewachsenen Plagioklaskrystallen. — Unter den erwähnten Andesgesteinen zog ein schwarzer Trachyt meine Aufmerksamkeit auf sich wegen der darin ausgeschiedenen, bis 4 Mm. langen, 1 Mm. dicken Plagioklase. Wolf's Etiquette lautet: „Andesitlava von einem grofsen Lavastrome zwischen Riobamba und dem Tunguragua, linke Seite des Rio Chamba, von Langlangchi. Strom säulenförmig zerklüftet, die Säulen in dünne Platten abgesondert; vom mittleren Theile der Höhe <sup>1)</sup>.“ Das Gestein enthält in

- 1) „Wo der Weg von Riobamba nach dem Tunguragua sich in dem vulkanischen Tuffe stark abwärts nach dem Rio Chambo neigt, steht plötzlich links eine hohe senkrechte Lavawand an, das Ende eines Stroms, der sich als langgezogener, mit Tuff bedeckter Rücken weit gegen Westen auf das Plateau von Riobamba hinauf verfolgen läfst. Die Ausbruchsstelle ist mit Tuff bedeckt, aber der Strom scheint von keinem der hohen Berge der Gegend herzukommen, sondern in der Ebene ausgebrochen zu seyn. Der gewaltige Strom hat in der Mitte die Höhe von wenigstens 30 Meter und eine sehr bedeutende Breite (fast  $\frac{1}{4}$  St.); er ist unten in 2 bis 3 Meter dicke Pfeiler abgesondert, die sich nach oben in dünnere Pfeiler spalten. Die Oberfläche des Stroms ist ganz unregelmäfsig in kleine Stücke zerklüftet. Er zeigt mit einem Worte die Absonderung der Niedermündiger Mühlsteinlava. Unten und noch in der Mitte hat der Andesit porphyrtartige Textur, nach oben wird er immer dichter und damit dunkler (mit sehr kleinen Feldspathen), bis er zuletzt an der Oberfläche in poröse schlackige Lava übergeht. Der ganze Höhenzug auf der linken Seite des Rio



einer schwärzlichgrauen Grundmasse sehr zahlreiche wasserhelle, tafelförmige Plagioklase, welche mit ihrer Tafelfläche *M* annähernd parallel liegen. Außerdem ist bräunlichschwarze Hornblende und fein zertheiltes Magnet-eisen vorhanden; weder Augit noch Olivin. Unter dem Mikroskop löst sich die Grundmasse in ein äußerst feinkörniges Gemenge auf. Die Plagioklase zeigen auf das Deutlichste die charakteristische Streifung. Da wir bisher nur von sehr wenigen vulkanischen Gesteinen der Andeskette die Mischung der sie konstituierenden Plagioklase kennen, so schien es mir von Interesse, die Krystalle der Andesitlava von Langlangchi zu analysiren. Die bisherige Annahme, daß in den Andesiten stets Oligoklas oder ein demselben nahestehender Plagioklas vorhanden sey — verbunden entweder mit Hornblende (Amphibolandesit) oder mit Augit (Pyroxenandesit) — schien mir eine genauere Prüfung zu erheischen. Mit Sorgfalt wurden 2 Gr. jener Plagioklase ausgesucht und einer zweifachen Analyse unterworfen.

Plagioklas aus der Andesitlava von Langlangchi.

Spec. Gew. 2,604. Kein Glühverlust.

	I.	II.	Mittel	
Kieselsäure	55,64	—	55,64	Ox. 29,67
Thonerde	28,23	28,15	28,19	13,16
Eisenoxyd	0,91	1,13	1,02	0,30
Kalk	10,07	9,52	9,79	2,80
Magnesia	0,19	nicht best.	0,19	0,07
Kali	—	0,63	0,63	0,11
Natron	—	5,48	5,48	1,41
			100,94.	

Sehen wir von dem Eisen ab, welches gewifs nicht zur Constitution gehört, sondern fein beigemengten Eisenoxyden angehört, so erhalten wir folgende Sauerstoffproportion

$$(\text{CaO} + \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}) : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1,00 : 3 : 6,76.$$

Diese Mischung entspricht demnach weder einem Oligoklas, noch Andesin, sondern einem labradorähnlichen Plagioklas, welchen wir aus 1 Mol. Albit + 2 Mol. Anorthit uns gebildet denken können, eine Verbindung, der folgende Mischung entsprechen würde:

Kieselsäure 55,43; Thonerde 28,49; Kalk 10,35; Natron 5,73 mit der Sauerstoffproportion 1 : 3 : 6½.

Berechnen wir in der von Rammelsberg vorgeschlagenen Weise die beiden Atomverhältnisse  $\text{Al}_2 : \text{Si}$  und  $\text{Na} : \text{Ca}$ , um zu sehen, bis zu welchem Grade die Analyse mit der Theorie Tschermak's über die Kalknatronfeldspathe stimmt (s. d. Mitth. No. 65, Ann. Bd. 147, S. 277), so ergibt sich das durch die Analyse gefundene Verhältniß  $\text{Al}_2 : \text{Si}$

Chambo, von dem großen Lavastrome an bis eine Stunde weiter unten, heißt Langlangchi, die Felswand selbst nannten die Indianer *Pungaltuz*." (Briefliche Mitth. Wolf's.)

= 1 : 3,456. Bei einer Mischung von 1 Mol. Alb. + 2 Mol. An. würde dies Verhältniß = 1 : 3,33 seyn. Supponiren wir (da die Abweichung kaum die Fehlergränzen erreicht) für das gefundene dies letztere Verhältniß, so resultirt, nachdem das Magnesium in die äquivalente Menge Calcium das Kalium in Natrium umgerechnet ist, daß durch die Analyse gefundene Atomverhältniß  $\text{Ca} : \text{Na} = 1 : 1,06$  <sup>1)</sup>; während aus der angegebenen Mischung 1 Mol. Alb. + 2 Mol. An. folgen würde 1 : 1. Es stimmt demnach das Verhältniß  $\text{Al}_2 : \text{Si}$  sehr nahe zu demjenigen  $\text{Ca} : \text{Na}$ . Die Lava von Langlangchi stellt sich der obigen Analyse zufolge als ein Labrador-Andesit dar und bestätigt die von Roth (Beitr. z. Petrogr. d. pluton. Gest. Sep. Abdr. S. 192) geäußerte Ansicht: „Weitere Untersuchungen werden wahrscheinlich lehren, daß eine stetig fortlaufende Reihe [zwischen Andesit und Dolerit] vorhanden ist. Die alte Ansicht nach welcher die Amphibolandesite Oligoklas, die Dolerite Labrador enthalten sollen, ist von Neuem zu prüfen.“

Die Frage liegt nahe, weshalb wir die ecuadorische Lava nicht gleich den Aetnalaven zu den doleritischen Gesteinen rechnen? Indefs jene enthält keine Augite und Olivine (wie Aetna), sondern zahlreiche Hornblende-Krystalle. Der Labradorandesit von Langlangchi bildet offenbar ein Verbindungsglied zwischen den Doleriten und den eigentlichen Andesiten oder Oligoklasten.

Anmerkung 2. In No. 63 dieser Mittheilung beschrieb ich Sanidin umrindete Leucite in einem vesuvischen Auswürflinge (S. 269); eine Erscheinung, der ich damals nichts Analoges zu vergleichen wußte. Hr. Hessenberg verdanke ich die Ansicht eines überaus merkwürdigen vesuvischen Auswürflings seiner Sammlung, welcher eine ähnliche *Sanidin-Umhüllung* — zwar nicht um Leucit, wohl aber um Mejonit — darbietet.

Mit Erlaubniß meines Freundes darf die Beschreibung dieser Stufe hier eine Stelle finden. Die Masse des Auswürflings ist ein feinkörniges Gemenge von braunem Granat und wenig Augit. In dasselbe eingebettet liegt ein circa 5 Ctm. großer, 2 Ctm. dicker quadratischer Krystall. Dieser gigantische Krystall, welcher sich in Bezug auf Spaltbarkeit und Verhalten v. d. L. wie Mejonit verhält, erscheint im Bruche durch Einmengungen von Granat- und Augitkörnchen auffallend verunreinigt. Die Oberfläche des Krystalls ist durchaus rauh und gerundet in Folge einer Umrundung mit Sanidin, welchem sich Sodalith beigesellt. Dieselbe Bildung bekleidet auch die Innenwandungen der Höhlung, welche der Mejonit erfüllt, — in genau gleicher Weise wie es früher beim Leucit geschildert wurde. Die feine Kluft zwischen dem eingeschlossenen Krystall und dem Muttergesteine verhält sich wie ein Drusenraum, in welchen so-

1) Die gefundene Menge des Na (+ der äquivalenten Menge des Ka) = 4,37 Proc., diejenige des Ca (+ Mg) = 7,16. Dividirt man diese Zahlen durch die betreffenden Atomgewichte, so ergibt sich 0,179 : 0,19, entsprechend dem obigen Verhältniß.

wohl von der Krystalloberfläche als vom umhüllenden Gesteine zierliche Gebilde hineinragen.

Unter denselben bemerkt man eine zweifache Formation von Sanidin, deren erste etwas größere Krystalle aufweist, fast sämtlich Zwillinge und Drillinge, deren Zwillings-Ebene die Fläche  $n$  ist (Bavenöer Gesetz); während die zweite aus sehr kleinen tafelförmigen Krystallen besteht, Zwillingen, deren Drehungsaxe die Verticale (Carlsbader Gesetz). Häufig sieht man an diesen letzteren  $P$  und  $x$  neben einander, fast — doch nicht vollkommen — in Einer Ebene. Durch ungewöhnliche Gröfse, durch die Sanidin-Umhüllung und sein Eingewachsenseyn unterscheidet sich der geschilderte Mejonit von den bisher beobachteten vesuvischen Vorkommnissen dieses Minerals.

Anmerkung 3. Prof. N. Story-Maskelyne las im Januar 1871 in der *Royal Society* eine ausgezeichnete Arbeit über den Meteoriten von Breitenbach, in welcher er über seine Entdeckung einer neuen, im rhombischen System krystallisirenden Kieselsäure berichtete. Er gab dieser Substanz, welche einen wesentlichen Gemengtheil des genannten Meteoriten bildet, den Namen *Asmanit* (nach dem Sanskrit-Wort für Donnerkeil). Obgleich bereits mehr als zwei Jahre seit der Entdeckung Maskelyne's verstrichen sind, so scheint dieselbe doch nicht allgemein bekannt und anerkannt zu seyn. Es dürften demnach einige, die Angaben Maskelyne's bestätigende Mittheilungen nicht unwillkommen seyn. Ich glaube mich zu denselben um so mehr verpflichtet, da Hr. Maskelyne nicht nur die Güte hatte, mir an einem von ihm geschliffenen Plättchen die optische Zweiaxigkeit des Asmanit's zu zeigen, sondern mir auch etwa zwei Gr's. der sorgsam ausgesuchten seltenen Substanz zu verehren. Der Meteorit von Breitenbach (gefunden 1861 in Böhmen nahe der sächsischen Gränze, unfern Rittersgrün) besitzt eine Grundmasse von Nickeleisen (zufolge der Analyse Maskelyne's bestehend aus: Eisen 19,43. Nickel 9,28. Cobalt 0,29), in welcher Broncit, Asmanit, Chromeisen und Troilit ausgeschieden sind. Der Broncit bildete den Gegenstand einer bewundernswerthen Arbeit von V. von Lang (Sitzungsber. d. k. Ak. d. Wissensch. II. Abth. 1869, April-Heft). Es ist derselbe Broncit, welcher in seinen Winkeln eine fast vollkommene Uebereinstimmung mit dem Hypersthen von Laach zeigt. Der Asmanit bildet gerundete Krystallkörner, deren Gröfse 1 bis 3 Mm. beträgt. Diesen Körnern sind, wenngleich nur selten, glatte Facetten gleichsam eingedrückt. Die krystallinische Ausbildung des Asmanits ist demnach ähnlich derjenigen des Bronzits aus demselben Meteoriten, oder des Olivins aus dem Pallaseisen. In gerundeten Formen mit einzelnen eingedrückten Flächentheilen zu krystallisiren, scheint den aus gediegenem Eisen sich ausscheidenden Silicaten gemeinsam zu seyn. Im Vergleiche mit den Körnern des Bronzits und Olivins tragen indess die Kugeln des Asmanits nur selten ebene Facetten, und diese nur von geringer Ausdehnung. Die Asmanitkörner sind, besonders an ihrer Ober-

fläche, überaus spröde. Wie bereits Maskelyne bemerkt, löst sich zuweilen von einem inneren weniger spröden, deutlich spaltbaren Kern eine äußere sehr zerbrechliche Schale ab. Maskelyne glaubt diese Verschiedenheit der plötzlichen Einwirkung einer hohen Hitze zuschreiben zu müssen, welche durch die schwammige Masse des Eisens geleitet auch die Oberfläche der im Innern des Meteoriten liegenden Asmanitkörner erreichen konnte. Indem ich auf die sorgsame und mühevollen krystallographische Untersuchung Maskelyne's verweise, welcher aus den isolirten Facetten eine Krystallform ableitete in ähnlicher Weise wie es durch von Lang für den Bronzit geschehen, — füge ich nur die Bemerkung hinzu, daß die von mir wahrgenommenen Facetten nicht im Entferntesten weder an Formen des Quarzes noch an solche des Tridymits erinnern. Das mir vorliegende Material besteht vorzugsweise aus Fragmenten von kleinen Kugeln und läßt die von Maskelyne angegebenen Spaltbarkeiten — eine sehr deutliche und eine zweite weniger vollkommene, beide normal zu einander — erkennen.

Das spec. Gewicht des Asmanits bestimmte ich = 2,247, genau übereinstimmend mit der Wägung Maskelyne's 2,245. Die meteorische Kieselsäure ist demnach noch etwas leichter als der Tridymit (2,30).

Obgleich Maskelyne bereits die chemische Mischung des Asmanits in zwei Analysen (bei der einen wurden 0,311 Gr. mit reiner Fluorwasserstoffsäure destillirt und die Kieselsäure berechnet aus Fluorkieselkalium; bei der andern geschah die Aufschließung von 0,265 Gr. durch Fluorammonium und die Kieselsäure wurde aus dem Verlust bestimmt) ermittelt hatte, so schien mir bei dem hohen Interesse des Gegenstandes eine wiederholte Bestimmung durch Aufschließen mittelst kohlensaurem Natron nicht ganz überflüssig. Der Asmanit erleidet selbst bei heftigstem Glühen nicht den mindesten Gewichtsverlust. Die Analyse von 0,271 Gr. ergab:

Kieselsäure 96,3 Proc.

Eisenoxydul 1,6

Magnesia 1,1

---

99,0.

Die kleinen Mengen von Eisen und Magnesia rühren ohne Zweifel von etwas beigemengtem Bronzit her, welcher bei seiner zuweilen äußerst lichtgrünlichen Farbe nicht immer leicht vom farblosen Asmanit zu scheiden ist. Kalk konnte ich nicht in wägbarer Menge nachweisen. Die Analyse Maskelyne's hatte ergeben: Kieselsäure 97,43. Eisenoxyd 1,12. Kalk 0,58. Magnesia 1,51. Summa 100,64.

Nach Maskelyne ist die meteorische Kieselsäure in einer Auflösung von kohlensaurem Natron fast ebenso unlöslich wie Quarz.

Es möchte demnach nicht dem geringsten Zweifel unterliegen, daß der Asmanit ein dritter eigenthümlicher, krystallinischer Zustand der Kieselsäure ist, ebenso bestimmt verschieden vom Quarz als vom Tridymit. Wenn die Krystalle des Quarzes in den meisten Vorkommnissen unzweifel-



haft aus wässerigen Lösungen abgeschieden sind, wenn der Tridymit als ein charakteristisches Drusenmineral vulkanischer Gesteine zu seiner Entstehung die Mitwirkung von Dämpfen zu erheischen scheint: so liegt im Asmanit vielleicht die aus feurigem Flusse erstarrte krystallinische Kieselsäure vor. Es ist bisher bekanntlich noch nicht gelungen, geschmolzene Kieselsäure krystallinisch erstarren zu lassen. Wenn es gelänge, so würde sich vielleicht Asmanit bilden.

Die Körner des Asmanit's sind in dem Meteoriten von Breitenbach nur schwierig wahrzunehmen, da sie von einem durch Verwitterung des Meteoreisens gebildeten Anfluge bedeckt, und rostbraun bis schwarz gefärbt, sich von den Körnern des Bronzits nicht leicht unterscheiden lassen. Ein Gleiches gilt von den mit Breitenbach wohl identischen Meteoriten von Rittersgrün und Steinbach. Behandelt man aber die Silikate dieser Meteoriten mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so tritt die Verschiedenheit der lichtgrünen Körner des Bronzits und der farblosen des Asmanits deutlich hervor. — Maskelyne erwähnt in seiner Arbeit, daß bereits Partsch in seiner Beschreibung der Meteoriten des k. k. Hofmin. Cab. 1843, S. 95 mit dem Steinbach-Meteoriten ein Fragment identificirt, dessen Bestandtheile in einer alten Etiquette angegeben waren „gediegenes, zahnicht und zackicht gewachsenes Eisen mit körnichtigem Quarz und gelblichem Flusspath.“

Es darf hier daran erinnert werden, daß außer in den genannten wahrscheinlich Einem Falle zugehörigen Meteoriten Breitenbach — Steinbach — Rittersgrün Asmanit bis jetzt in keinem andern Aërolithen beobachtet worden ist, daß aber Quarz durch G. Rose in der oxydirten Rinde einer Eisenmasse von Toluca (doch wie G. Rose ausdrücklich bemerkt als ursprüngliches Gebilde des Meteoriten) aufgefunden wurde.

Anmerkung 4. Hr. Maskelyne, dessen zuvorkommende Führung in den so reichen Schätzen der Min. Sammlung des British Museum ich mit großem Danke anerkenne, hatte die Güte, mir eine Quarzstufe aus Indien zu zeigen, welche — weil sie eine vielleicht einzigartige Erscheinung darbietet — wohl eine Erwähnung verdient. Die betreffende Stufe schien das gerundete Ende einer stalaktitischen Quarzmasse darzubieten; sie ist einerseits durch eine angeschliffene Fläche begränzt und besteht an ihrem zapfenförmigen Ende aus einer bedeutenden Zahl etwa 1 Ctm. großen Quarzkrystallen, welche unregelmäßig neben einander gruppiert sind. Blickt man auf die Krystallgruppe, so wird man durch ein herrliches Farbenspiel überrascht, welches von vielen Theilen der Krystalle ausgeht und dieselben in den verschiedenen Regenbogenfarben erscheinen läßt — in einer Weise, welche ich niemals bei Quarzen beobachtet. Bei näherer Untersuchung ergibt sich alsbald, daß der schöne Farbenschiller in Ebenen liegt, parallel zu den Flächen des Gegenrhomboëders. Der Schiller geht nicht von der Oberfläche aus, erscheint demnach auch an denjenigen Krystallen, welche die Flächen des Gegenrhomboëders nur sehr untergeordnet



zeigen. Blickt man auf einen dieser Quarzkrystalle in einer solchen Richtung, daß eine Fläche von —  $R$  glänzen würde, so leuchtet der bunte Farbenschein. Die Krystalle sind nun nicht einfach, sondern zum Theil aus vielen Krystallstücken zusammengesetzt, etwa nach Art der bekannten gefleckten Bergkrystalle aus den Alpen. Während man bei diesen letztern durch sorgsames Unterscheiden von Matt und Glänzend die polysynthetische Zusammensetzung wahrnehmen kann, welche Leydolt gelehrt hat, durch Behandlung der Quarze mit Fluorwasserstoffsäure auch dann dem Auge wahrnehmbar zu machen, wenn die natürliche Beschaffenheit der Krystalle dies nicht gestattet: — so zeigen die Quarze des indischen Stalaktiten die bekannte Zwillingsverwachsung (durch Verbindung gleichartiger Individuen in verschiedener Stellung) in einer wahrhaft leuchtenden Weise.

Berichtigung. In der No. 44 dieser Mitth. über das Krystallsystem des Humits (s. d. Ann. Ergbd. V) ist statt des Winkels  $21^{\circ} 36' 56''$  zu setzen  $27^{\circ} 34' 50''$ , und statt  $20^{\circ} 2' 34' 25^{\circ} 36' 4''$ . Den damals irrthümlich angegebenen Winkeln liegt nämlich — wie Hr. Geheimrath Prof. C. Naumann die Güte hatte mir mitzutheilen — eine Verwechslung mit den Winkeln des dritten Typus zu Grunde.

#### Erklärung der Tafel.

Fig. 1 — 10. Leucite. — Fig. 1. Krystalle mit eingeschalteten Zwillingslamellen.

Fig. 2. Einfacher Krystall,  $o = P$ ,  $i = 4P2$ ,  $u = 2P\infty$ ,  $m = \infty P$ .

Fig. 3. Zwillings, Zw.-Ebene eine Fläche  $2P\infty$ .

Fig. 4, 5, 6. Zwillinge, die verschiedene Lage der Begränzungsfläche zeigend.

Fig. 7. Krystall des Hrn. Dr. Ewald.

Fig. 8. Drilling aus der Berliner Sammlung.

Fig. 9 und 10. Krystalle aus der neapolitanischen Sammlung; polysynthetisch, zum Theil mit sich durchsetzenden Zwillingsgränzen.

Fig. 11 — 18. Augitkrystalle vom Vesuv. — Fig. 11 die gelbe Varietät, 12 die fassaitähnliche Varietät, 13 die diopsidähnliche Varietät, 14 u. 15 die weiße Varietät, 16 die dunkelgrüne Varietät, 17 und 18 die schwarze und grünlichschwarze Varietät.

Fig. 19. Jordanitkrystall aus dem Binnenthale im Besitze des Hrn. Dr. Jordan in Saarbrück.

Fig. 20a und b. Schwefelzwillinge von Roccalmuto in Sizilien, Zw.-Ebene eine Fläche des Makrodomas  $\bar{P}\infty$ .

Fig. 21. Zwei Schwefelgrundformen in der Zwillingsstellung mit eingezeichneter Zwillingsebene (und Verwachsungsfläche).

Fig. 22. Tetraëdrische Schwefelkrystalle von Roccalmuto.

Fig. 23. Eigenthümlich verzerrte Schwefelkrystalle von Roccalmuto.

Fig. 24, 24a. Glimmer vom Vesuv mit monoklinem Habitus.

Fig. 25. Arcanit (Kalisulfat) von Roccalmuto.

Fig. 26a und b. Penetrations-Drilling von Arcanit, von Arragonit-ähnlichem Ansehen.

Fig. 27. Juxtapositionsdrilling von Arcanit.

Fig. 28. Epidotzwilling, mit der Fläche  $\eta = \frac{1}{3} P \frac{1}{3}$ .

## II. *Photometrische Untersuchungen;* *von C. Bohn.*

Die Zusammensetzung des Lichts verschiedener Herkunft ist mittelst des Spectralapparats vielfach qualitativ untersucht worden; es ist aber äusserst wenig über das Verhältniß bekannt, in welchem ein und dieselbe Lichtart in verschiedenen Mischlichtern vorkommt und über das Verhältniß der Stärke der Empfindung, welche die einzelnen Bestandtheile eines Mischlichtes hervorbringen. Ich habe mich um eine *quantitative Analyse des Lichtes* und um eine *Vergleichung der Empfindungsstärke ungleichartiger Helligkeiten* bemüht. Leider war es mir nicht möglich, die Arbeit zum Abschliessen zu bringen und ich kann sie vor Jahresfrist nicht fortsetzen. Daher entschliefse ich mich in einer vorläufigen Mittheilung den Grundgedanken zu der letztgenannten Untersuchung, dann die Methode und einige Ergebnisse der erstgenannten zu veröffentlichen.

Der Vergleichung der Stärke ungleichartiger Empfindungen lege ich die Annahme zu Grunde: gleichzeitige Reize verursachten Empfindungen, welche einander nicht beeinflussen, die also einzeln genommen, gerade so stark seyen, als wenn die Reize zeitlich getrennt erfolgten. Diese Annahme ist der bekannten Wahrheit nachgebildet, daß die Wirkungen gleichzeitig an demselben Körper thätiger Kräfte unabhängig von einander sind, daß Bewe-

gungen gleichzeitig neben einander bestehen und sich über einander lagern können.

Zwei Lichtarten sollen aus denselben zwei einfachen Bestandtheilen zusammengesetzt seyn, diese aber in verschiedenem Verhältniß enthalten. Dann haben diese Lichter nicht identische Farbe, doch mag der Farbenunterschied klein genug seyn, daß mittelst des Schattenphotometers oder einer ähnlichen lichtmessenden Vorrichtung das Helligkeitsverhältniß ermittelt werden kann. Die Strahlen, deren gleichzeitiges Einwirken die Empfindung der ersten Mischfarbe in der Stärke  $J$  hervorrufen, sollen einzeln für sich die Empfindungen  $A$  und  $B$  erzeugen, während die Componenten der zweiten Mischfarbe, deren Intensität  $J_1$  sey, einzeln die Empfindungen  $aA$  und  $bB$ , von derselben Art, wie  $A$  und  $B$ , aber von anderer Stärke, veranlassen. Nach unserer Annahme ist dann

$$J = A + B$$

$$J_1 = aA + bB.$$

Gab die unmittelbare photometrische Vergleichung des Mischlichtes ähnlicher Farbe

$$J_1 = mJ$$

so ergibt sich das Verhältniß

$$\frac{A}{B} = \frac{b - m}{m - a}.$$

Vergleicht man Lichtarten aus drei homogenen Strahlen und hat man deren drei von qualitativ gleicher, quantitativ verschiedener Zusammensetzung, so, daß die entstehenden Mischfarben noch ähnlich genug sind, um ihr Stärkeverhältniß mit den gewöhnlichen Photometern finden zu können, so sey gefunden:

$$J_1 = m_1 J; J_2 = m_2 J.$$

Nach Annahme ist:

$$J = A + B + C$$

$$J_1 = a_1 A + b_1 B + c_1 C$$

$$J_2 = a_2 A + b_2 B + c_2 C.$$

Aus diesen fünf Gleichungen lassen sich die Verhältnisse  $\frac{A}{B}$  und  $\frac{A}{C}$  berechnen.

Aehnlich wird man aus vier homogenen Strahlen vier verschiedene, aber zur photometrischen Vergleichung noch hinlänglich ähnliche Mischfarben zusammensetzen und durch deren Analyse und Vergleichung unter einander die Stärke von vier verschiedenartigen Farbenempfindungen nach einerlei Maafs ausdrücken können. Und so weiter mit fünf, sechs . . . Lichtarten.

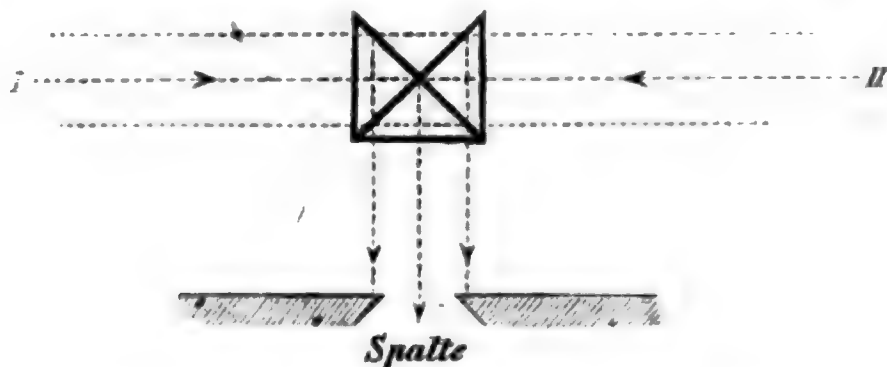
Bunte Gläser oder Flüssigkeiten ähnlicher Färbung, ja schon die Anwendung einer und derselben farbigen Substanz in verschiedener Dicke, werden gestatten ziemlich einfach und qualitativ gleich zusammengesetzte Lichtarten zu erhalten, die ihrer Stärke nach unmittelbar verglichen und einzeln analysirt werden können. So sind mit einer Reihe von blauen, violetten, purpurnen, rothen Gläsern passende Lichtarten herstellbar.

Ist die an die Spitze gestellte Annahme der Unabhängigkeit gleichzeitiger Empfindungen zulässig, so wäre es möglich die Farbenempfindungen verschiedener Art quantitativ zu vergleichen, wie sie den objektiven Intensitätsverhältnissen der erzeugenden Strahlenarten in einem Normallichte entsprechen. Als Vorarbeit ist die Bestimmung der Verhältniszahlen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  . . . erforderlich, welche die relative Stärke *gleichartiger*, durch homogene Strahlen hervorgerufener Empfindungen messen.

Die hiermit gestellte Aufgabe oder Vorarbeit löste ich in folgender Weise:

*Das spectral-photometrische Verfahren.* Vor die Spalte eines Spectralapparats ist eine Spiegelvorrichtung gestellt, dadurch erhalten, daß ein Reflexionsprisma von gleichschenkelig, rechtwinklig dreiseitiger Grundfläche parallel dieser durchschnitten und die Hälften so gegen einander verdreht wurden, daß eine Kathetenfläche der einen und eine der andern Hälfte in dieselbe Ebene zu liegen kommen, nicht aber die zwei anderen Kathetenflächen, sondern diese stehen parallel, — die Hypotenusenflächen beider Hälften also rechtwinklig gegen einander. Die in dieselbe Ebene fallenden Kathetenflächen sind der Spaltöffnung zugekehrt.

Die Figur gibt einen Durchschnitt des Reflexionskörpers in der halben Höhe, die punktirten Striche deuten den Gang der Lichtstrahlen an, welche von den zu vergleichen-



den Lichtquellen I und II herkommen. Diese stehen auf einer Geraden, welche parallel zur gemeinsamen und rechtwinklig zu der nicht gemeinsamen Kathetenfläche geht. Die Strahlen der Lichtquelle I (links), welche auf die *untere* Hälfte des Reflexionskörpers fallen, treffen rechtwinklig auf eine Kathetenfläche, gehen ungebrochen bis zur Hypotenusenfläche, können, weil der Einfallswinkel von  $45^\circ$  bei Flintglas den Gränzwinkel übersteigt, nicht austreten, sondern werden total reflektirt, gelangen normal zur zweiten Kathetenfläche und gehen durch diese in die *untere* Hälfte des Spalts. Hingegen treffen die von derselben Lichtquelle ausgehenden Strahlen, welche etwa nach der *oberen* Hälfte der Spiegelungsvorrichtung gelangen, dort auf eine Hypotenusenfläche unter einem Winkel von  $45^\circ$ , werden daselbst gebrochen und kommen nach der dem Spalt zugekehrten Kathetenfläche unter einen Einfallswinkel von beiläufig  $73^\circ$ , können also nicht austreten, sondern werden total nach der zweiten Kathetenfläche zurückgeworfen, an welcher sie unter  $17^\circ$  einfallen, demnach größtentheils gebrochen werden und die Spalte *nicht* treffen. Ein Theil des Lichts wird jedoch auch an dieser zweiten Kathetenfläche reflektirt, trifft die Hypotenusenfläche mit einem Einfallswinkel von  $28^\circ$ , wird zum großen Theile gebrochen, verlässt die brechende Hypotenusenfläche unter einem Winkel von  $45^\circ$  und hat somit gegen die ursprüngliche Richtung eine Drehung von  $180^\circ$  erlitten. Ein kleinerer Theil wird an der Hypotenusenfläche



gespiegelt und trifft unter einem Einfallswinkel von  $17^\circ$  die dem Spalte zugekehrte Kathetenfläche, kann aus dieser austreten, einen Winkel von  $28^\circ$  mit ihrer Normale machend. Dieses Licht hat also eine Brechung unter normaler Incidenz, eine totale Reflexion und zwei Spiegelungen unter kleinem Einfallswinkel ( $17^\circ$  und  $28^\circ$ ), schliesslich eine Brechung erfahren, ist folglich seiner Helligkeit nach *sehr* geschwächt. Der grösste Theil desselben wird *neben* die Spaltöffnung treffen, da sie nicht ganz dicht hinter der Kathetenfläche steht und die austretenden Strahlen diese nicht rechtwinklig verlassen. Was von diesem Lichte allenfalls in die Spalte gelangt, kommt aber, weil nicht in der Axe des Spaltrohrs gehend, schliesslich doch nicht zum brechenden Prisma des Spectralapparats. Blenden und der später zu erwähnende Polarisationsapparat zwischen der Lichtquelle und dem Reflexionskörper hindern übrigens fast vollständig, daß Licht anders als rechtwinklig auf die Spiegelvorrichtung falle. Was von dem Lichte der Quelle I links gesagt wurde, wäre von dem der Quelle II rechts unter Vertauschung der Worte „unten“ und „oben“ zu wiederholen. Man kann daher sagen, die untere Spalthälfte werde *ausschliesslich* vom Licht der Quelle I, die obere *nur* vom Licht der Quelle II beleuchtet. Das brechende Prisma entwirft zwei Spectren übereinander, so daß eine Fraunhofer'sche Linie des einen, die genaue Verlängerung ist der gleich brechbaren Linie des andern Spectrums. Die obere Spectrumhälfte ist somit die Auseinanderlegung des Lichts der einen, die untere Hälfte die des Lichts der anderen Lichtquelle.

Für die photometrische Vergleichung ist es wichtig, daß die zu vergleichenden hellen Stellen einander genau berühren, weder ein hellerer, durch Uebereinanderfallen der zwei Stellen entstehender, noch ein nicht beleuchteter Streifen sie trennt. Um das genaue Berühren der zwei Spectren zu erzielen, hatte ich gewünscht den Reflexionskörper aus *einem* Stücke Glas zu haben, allein dann wäre

das genaue Schleifen der Flächen nicht ausführbar gewesen. Ich liefs die Grundflächen der zwei Prismen gut poliren, so dafs eine äufserst dünne Kittschicht für die dauerhafte Verbindung genügte. Durch einiges Probiren findet man die richtige Neigung des Reflexionskörpers und die Stellung der Linsen im Spectralapparat, für welche kein Querstreifen zwischen den Spectrumhälften auftritt, sondern diese sich scharf von einander abgränzen.

In dem Beobachtungsfernrohr des Spectralapparats ist an Stelle des Fadenkreuzes eine Blende eingelegt, mit einer feinen Spalte parallel zu den Fraunhofer'schen Linien, durch welche jeweils nur ein sehr schmaler Bezirk des Spectrums zu übersehen ist. Diefs defshalb, weil die Vergleichung der Helligkeit der zwei Hälften eines Spectralstreifens nicht möglich ist, wenn im Gesichtsfelde noch andere, andersfarbige, häufig viel hellere Streifen stehen. Je enger die das Gesichtsfeld abgränzende Spalte ist, desto besser, — nur die nothwendige Vermeidung störender Beugungserscheinungen setzt der Verengerung der Blendenspalte Schranken.

Das Licht jeder der zwei zu vergleichenden Lichtquellen durchsetzt erst zwei hinter einander stehende Nicol'sche Prismen, ehe es zum Reflexionskörper gelangt, der es in die Spalte des Spectralapparats leitet. An jedem der vier Nicol ist ein getheilter Kreis befestigt, so dafs die veränderliche Neigung der Polarisationssebene je eines Nicol-paares bis auf 5 Minuten genau abgelesen werden kann. Der eingeschaltete Polarisationsapparat ermöglicht die Helligkeit jeder Spectrumhälfte beliebig zu mindern und damit auch beide Spectrumhälften jeweils für eine bestimmte Lichtart genau *gleich hell* zu machen. Dieses ist ausführbar, wie ungleich stark leuchtend die Lichtquellen auch seyn mögen, da ja bei rechtwinkliger Kreuzung der Polarisationssebenen das intensivste Licht gänzlich verlöschen muß. Aus dem Winkel der Polarisationssebenen der zusammengehörigen Nicolprismen wird nach dem bekannten Malus-Arago'schen Gesetze erschlossen, welche Bruch-

theile der Strahlung jeder Lichtquelle zur Erzeugung des Spectralbildes verwendet, gleiche Helligkeit lieferten, — damit also das Intensitätsverhältniß der zwei Quellen für je die betreffende homogene Lichtart.

Bezeichnen  $J_1$  und  $J_2$  die Helligkeiten gleichartiger Bestandtheile der beiden Lichtquellen I und II,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die Neigungen der Polarisations Ebenen der Nicolprismen, wenn gleich helle Streifen in den durch dasselbe Prisma entworfenen Spectrumhälften entstehen, ferner  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die Bruchtheile des Lichts von I und II, welche nach Abzug der Verluste durch Spiegelung an den verschiedenen Flächen und durch Absorption im Innern der Glas- und Kalkspathmassen des Reflexionskörpers, der Linsen und des Prismas des Spectralapparats übrig bleiben, endlich  $d_1$  und  $d_2$  von der Entfernung der Lichtquellen vom Spalte abhängige Coefficienten, so ist:

$$J_1 d_1 \mu_1 \cos^2 \alpha_1 = J_2 d_2 \mu_2 \cos^2 \alpha_2.$$

Nun werde der Kopf des Apparats um  $180^\circ$  gedreht, so daß das Nicolpaar und die Hälfte des Reflexionskörpers, welche eben nach der Lichtquelle I gewendet war, nach der Lichtquelle II zu stehen kommen und umgekehrt. Dann werden die Nicol wieder bis zur Hervorbringung genau gleicher Helligkeit der Hälften desselben Spectralstreifens gedreht und die Winkel der Polarisations Ebene,  $\beta_1$  für das Licht I,  $\beta_2$  für das Licht II abgelesen. Dann ist:

$$J_1 d_2 \mu_1 \cos^2 \beta_2 = J_2 d_1 \mu_2 \cos^2 \beta_1.$$

Durch Division der zwei Gleichungen werden die unbekannten Schwächungscoefficienten  $\mu$  eliminirt und man erhält:

$$\frac{J_1 d_1}{J_2 d_2} = \frac{\cos \alpha_2 \cdot \cos \beta_2}{\cos \alpha_1 \cdot \cos \beta_1}.$$

Oder man kann auch die Produkte  $Jd$  eliminiren und das Verhältniß der Schwächungen ermitteln:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\cos \alpha_2 \cdot \cos \beta_1}{\cos \alpha_1 \cdot \cos \beta_2}.$$

Läßt man den Kopf des Spectralapparates unberührt, vertauscht aber (wenn dies möglich ist) die Stellungen

der zwei Lichtquellen genau mit einander, so läßt sich auch der Einfluß der Entfernung der Lichtquelle eliminiren. Man erhält dann nämlich:

$$\begin{aligned} J_1 d_1 \mu_1 \cos^2 \alpha_1 &= J_2 d_2 \mu_2 \cos^2 \alpha_2 \\ J_2 d_1 \mu_1 \cos^2 \beta_2 &= J_1 d_2 \mu_2 \cos^2 \beta_1, \end{aligned}$$

woraus folgt:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\cos \alpha_2 \cdot \cos \beta_2}{\cos \alpha_1 \cdot \cos \beta_1} \quad \text{und} \quad \frac{\mu_1 d_1}{\mu_2 d_2} = \frac{\cos \alpha_2 \cdot \cos \beta_1}{\cos \alpha_1 \cdot \cos \beta_2}.$$

Ich habe eine größere Zahl von Messungen des Verhältnisses  $\mu_1 : \mu_2$  für Lichtstrahlen verschiedener Brechbarkeit ausgeführt und Werthe gefunden, die von der Einheit nicht mehr abweichen, als durch die unvermeidlichen Fehler erklärlich ist. Die äußersten Werthe waren 0,975 und 1,015. Darauf hin nahm ich an, die zwei Apparat-hälften verhielten sich vollkommen gleich. Dann genügt immer die Einstellung in *einer* Lage und es ergibt sich

$$\frac{J_1 d_1}{J_2 d_2} = \frac{\cos^2 \alpha_2}{\cos^2 \alpha_1}.$$

Um die Neigung der Polarisations Ebenen zweier zusammengehöriger Nicolprismen finden zu können, muß zuerst bekannt seyn, bei welcher Ablesung der Nonius an den getheilten Kreisen, diese Ebenen parallel oder rechtwinklig gekreuzt stehen. Die Auffindung der letzteren Lage durch den Versuch ist durchaus nicht schwierig und einer großen Genauigkeit fähig. Ich ließ entweder reflektirtes, oder direktes Sonnenlicht, oder das Licht einer sehr hellen Lampe durch die Nicol gehen und beobachtete den Spalt entweder unmittelbar oder durch das Prisma des Spectralapparats hindurch und drehte die Nicol so lange, bis jede Spur von Helligkeit verschwand. Zahlreiche, sehr gut mit einander stimmende Versuche ergaben, daß die Polarisations Ebenen rechtwinklig stehen,

am Paare I, wenn an dem der Lichtquelle zugekehrten Nicol die Ablesung  $0^\circ$  und am Nonius des zweiten Nicols  $22^\circ 30'$  war;

am Paare II, wenn der vordere Nicol auf  $180^\circ$  stand, der hintere auf  $235^\circ 15'$ .



Die vorderen dem Lichte zunächststehenden Nicolprismen liefs ich im Verlaufe der Messungen ungeändert in ihrer Lage, da ich kein ursprünglich polarisirtes Licht in Anwendung brachte, die zufällige Neigung der Polarisationsebene des ersten Nicols also gleichgültig ist, und überzeugte mich nur von Zeit zu Zeit, daß die Nonien noch auf  $0^\circ$ , beziehungsweise  $180^\circ$  standen, also keine unabsichtliche Verückung stattgefunden hatte. War bei den Messungen die gleiche Helligkeit der zwei Hälften eines Spectralstreifens hergestellt, so waren nur die Differenzen der Ablesungen gegen  $22^\circ 30'$ , beziehungsweise  $235^\circ 15'$  zu nehmen, um die Complementary der Winkel  $\alpha$  zu erhalten. Es sind also die Sinus dieser Differenzen an Stelle der Cosinus in den oben aufgestellten Formeln einzusetzen.

Es ist leicht anzugeben, bei welcher Neigung der Polarisationsebenen durch eine kleine Drehung des einen Nicols die *objective* Helligkeit am stärksten geändert wird. Da die Helligkeit dem Quadrate des Cosinus jenes Neigungswinkels proportional ist, so handelt es sich darum das Differential dieser Function, d. i. den Sinus des doppelten Winkels zum Maximum zu machen, was durch Wahl des Winkels von  $45^\circ$  zwischen den Polarisationsebenen erreicht wird. Mit dieser Erkenntniß der stärksten Aenderung der objektiven Beleuchtungsstärke ist aber wenig geholfen, denn die praktisch wichtigere Aufgabe ist die *subjective* Empfindlichkeit möglichst zu steigern. Das Erkennungsvermögen des Auges für Beleuchtungsunterschiede ist aber eine nicht genau gekannte Function der absoluten Helligkeit der zu vergleichenden Beleuchtungen und hängt noch von andern Umständen ab, so daß nur die Erfahrung die günstigsten Bedingungen für genaue Beobachtungen angeben kann. Ich theile die hauptsächlichsten meiner in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen mit:

Das Auge vermag unter den günstigsten Verhältnissen sehr kleine Helligkeitsunterschiede nur dann zu erkennen, wenn die zu vergleichenden Stellen *sehr schwach* beleuchtet



sind. Denn bei stärkerer Helligkeit wird das Auge förmlich geblendet und verliert bedeutend an Empfindlichkeit und photometrischer Leistungsfähigkeit. Eine solche abstumpfende Ueberreizung konnte ich wahrnehmen bei Helligkeiten, die ich für sehr mässig hielt und die beträchtlich geringer waren, als sie uns zum Schreiben und Lesen bequem sind. Bei stärkerer Beleuchtung verliert das Auge nicht nur die Fähigkeit kleine absolute Unterschiede zu erkennen, sondern es ist auch der Bruchtheil, um welchen die Helligkeit einer Nachbarstelle zu- oder abnehmen muß, bis das Auge die Aenderung sicher wahrnimmt, weit gröfser. Während ich bei günstigster, sehr geringer Helligkeit wiederholte Einstellungen des Nicols in grofser Zahl machen konnte, die um weniger als  $\frac{1}{4}^{\circ}$  verschieden waren, zeigten sich, wenn ich zwei stärker beleuchtete Stellen gleich hell zu machen suchte, Unterschiede bei wiederholten Einstellungen bis zu  $10^{\circ}$ ; ebenso ist bei geringer Helligkeit eine Drehung des einen Nicols um einen sehr kleinen Winkel durch die Helligkeitsänderung schon sicher wahrnehmbar, während bei grofser Helligkeit eine Drehung um mehrere Grade scheinbar keine Aenderung, keine Störung der Gleichheit in der Beleuchtungsstärke hervorbringt. Andererseits sind bei den *allergeringsten* Helligkeiten die Vergleichen auch wieder unsicher.

Die Helligkeit der gröfsten Empfindlichkeit ist nicht für alle Lichtarten dieselbe; am geringsten scheine ich sie für die brechbarsten Strahlen wählen zu müssen, so daß also mein Auge durch Violett und Blau am leichtesten und schnellsten abgestumpft und geblendet wird. Aber ein und dasselbe Auge hat nicht zu allen Zeiten dieselbe Leistungsfähigkeit und die günstigste Helligkeit für eine bestimmte Farbe scheint mit der Zeit zu wechseln. Weiter: die Farbe in welcher heute die Einstellungen entschieden am sichersten gelingen, war gestern nicht die günstigste und morgen wird vielleicht wieder eine andere die bevorzugte seyn. Ich habe versucht die Farben nach der

Größe des geringsten, als Unterschied noch wahrnehmbaren Bruchtheil ihrer Helligkeit zu ordnen, erhielt aber, wegen der Veränderlichkeit des Auges wechselnde Ergebnisse. Doch gelang mir die photometrische Vergleichung immer am leichtesten, sichersten und genauesten für Grün. Als zweitgünstige Farbe fand ich zuweilen Roth, an andern Tagen aber Blau und Violett. Orange käme in dritter Linie zu stehen. Am wenigsten gut glückten mir die Helligkeitsvergleiche für Gelb. Ich schliesse daraus nicht, daß mein Auge für Gelb die geringste, für Grün die höchste Empfindlichkeit zeige, denn in diesen Versuchen gewinnen Nebenumstände einen für die verschiedenen Spectralbezirke verschiedenen Einfluß. Die Nachbarschaft andersfarbiger Streifen war, trotz der Begränzung des Gesichtsfeldes, nicht ganz auszuschließen. Im gelben Bezirke eines durch ein Glasprisma entworfenen Spectrums wechseln die Farben am raschesten und, wie meine Beobachtungen zeigten, ändert sich bei verschiedenen Lichtquellen das Verhältniß der dem Gelb benachbarten Strahlen viel stärker als das der Nachbarstrahlen in andern Bezirken des Spectrums. Lamansky, der die Empfindlichkeit des Auges für verschiedene Spectralfarben untersuchte<sup>1)</sup>, fand sie am größten für Grün und Gelb (kleinster wahrnehmbarer Unterschied je  $\frac{1}{256}$ ), dann läßt er Blau folgen ( $\frac{1}{211}$ ), Violett ( $\frac{1}{109}$ ), Orange ( $\frac{1}{78}$ ), Roth ( $\frac{1}{70}$ ). Daß diese Ordnung nicht übereinstimmt mit der von mir gefundenen, befremdet mich aus den angegebenen Gründen nicht, wohl aber fällt es mir auf, daß die Empfindlichkeit für Roth so sehr viel geringer angegeben wird, als für die andern Farben. Im Zusammenhange mit der später zu erwähnenden Thatsache, daß ich bei der allerschwächsten Beleuchtung am ehesten die Farbe des rothen Lichtes von dem fahlen Grau und allgemeinen Lichtschimmer unterscheide, neige ich zur Ansicht, daß mein Auge viel rothempfindlicher ist, als das von Hrn. Lamansky.

1) Graefe, Archiv für Ophthalmologie XVII, Naturforscher 1871, S. 276.

Für ein bestimmtes Auge und eine bestimmte Zeit gibt es für jede Farbe eine Helligkeit, bei welcher die relativ und eine, für welche die absolut kleinsten Unterschiede der Beleuchtungsstärke benachbarter Stellen wahrnehmbar sind. In meinen Versuchen handelt es sich um das Erkennen der kleinsten relativen Intensitätsdifferenz; ich habe immer den Beleuchtungsgrad, welcher zu diesem Erkennen der geeignetste ist (oft mit großem Geduldaufwand) gesucht, mich aber nie begnügt bei *einer* absoluten Helligkeit zu vergleichen, sondern habe die Messung immer bei noch wenigstens *einer andern* wiederholt und mich nur beruhigt, wenn ich bei verschiedenen absoluten Helligkeiten befriedigend übereinstimmende Ergebnisse erzielte. War die Helligkeit der größten Empfindlichkeit einmal aufgefunden, so berührte ich zunächst die Nicolprismen, von deren Stellung die Erleuchtung der einen Hälfte des Streifens abhing, gar nicht mehr, sondern drehte nur den Nicol, welcher die Helligkeit der zweiten Streifenhälfte veränderte, so weit, daß keine Ungleichheit mehr wahrnehmbar blieb. Dann wurde die Stellung abgelesen und nun eine willkürliche Verrückung des Nicols vorgenommen und abermals eingestellt. Dabei ist es nützlich bei Wiederholung der Einstellung auf gleiche Helligkeit nicht zu der Stellung zurückzukehren, aus welcher man willkürlich verschoben hatte, sondern vielmehr auf die entgegengesetzte Seite der Auslöschstellung zu rücken, weil die GröÙe der Verrückung in der Erinnerung geblieben sein kann, und dann die neue Einstellung hiervon und nicht mehr ausschließlich durch das Urtheil des Auges über die gleiche Helligkeit beeinflusst wird <sup>1)</sup>. Unter der

- 1) Wie sehr genau in solchen Fällen die Erinnerung leiten kann, sah ich, als ein sehr geübter Mikroskopiker sein auf ein feines Object eingestelltes Mikroskop starker Vergrößerung mit einem Ruck etwa einen Zoll weit vom Object wegzog und nun — nach Verfluß selbst von 1 – 2 Minuten — rein aus der Erinnerung wieder beischob, ohne in das Ocular zu sehen. Zuweilen war an der so bewirkten Einstellung absolut nichts zu verbessern, stets aber konnte durch einen sehr mäßigen Gebrauch der Mikrometerschraube die Einstellung vollkommen gut gemacht werden.

Voraussetzung, daß sich die Lichtquellen, oder ihr Intensitätsverhältniß nicht ändern, kann man, ohne andere Rechnung als eine Subtraction, schnell erfahren, ob die einzelnen Versuchsergebnisse nahe mit einander übereinstimmen oder nicht und wie lange Wiederholung nützlich scheint.

Sollte eine Vergleichung sicher und genau ausfallen, so war, wie mich die Erfahrung belehrte, nöthig, daß die Helligkeit der Streifenhälfte, welche durch Drehen des Nicols verändert werden sollte, auch wirklich merklich viel heller und merklich dunkler als die Vergleichsstelle gemacht werden konnte; die Gränze der zwei aneinander stoßenden Streifenhälften mußte erst deutlich wahrgenommen werden um dann ihr Verschwinden, durch Drehen des Nicols bewirkt, sicher wahrnehmen zu können. Es durfte also von dem Lichte, welches die der Veränderung unterworfenen Hälfte beleuchtete, weder ein zu geringer noch ein zu großer Theil im Falle der Gleichheit der Helligkeit in Anwendung kommen. War die Helligkeit der zwei zu vergleichenden Lichter *sehr* verschieden und die eine der Lichtquellen absolut genommen schon sehr schwach, so war es nicht möglich zwischen den zwei Streifenhälften einen merklichen Helligkeitsunterschied nach *beiden* Richtungen zu erzeugen, da, um gleiche Helligkeit (in der für das Maximum der Empfindlichkeit erforderlichen absoluten GröÙe) herzustellen, das eine Licht fast ungeschwächt gelassen und das andere auf einen sehr kleinen Bruchtheil herabgemindert werden mußte. Unter diesen ungünstigen Bedingungen waren die Ergebnisse weniger gut. So stellte es sich z. B. bei Vergleichung der violetten Antheile des Lampenlichts und des Sonnenlichts, da ersterer sehr gering und letzterer sehr groß ist. Aehnlich für das sehr wenig brechbare Roth derselben Lichtquellen. Das Spectrum des Lampenlichts enthält von den wenigst brechbaren rothen Strahlen *sehr* viel mehr als das des Tageslichts.

Nachdem ich mir eine große Uebung in den betreffen-



den Beobachtungen erworben hatte, machte es keinen Unterschied, ob ich die Einstellung gleicher Helligkeit aufsuchte, von einer Beleuchtung ausgehend, die stärker oder von einer die schwächer ist, als die der Vergleichsstelle. Anfangs aber kam ich allerdings auf etwas andere Einstellungen, je nachdem ich aufklärend oder verdunkelnd die Gleichheit zu erreichen strebte.

Die zwei Spectrumhälften standen genau so übereinander, daß Strahlen von exakt derselben Brechbarkeit einen Streifen bildeten, wie das leicht mit der Natriumlinie zu constatiren war, die als eine ungebrochene Linie die beiden Hälften durchsetzte. Trotzdem erschienen die beiden Hälften eines Streifens nicht von gleicher Färbung, wenn ihre Helligkeit verschieden war. Ja gerade dieser scheinbare Farbenunterschied der von Licht derselben Brechbarkeit beschienenen Stellen gab das bequemste Mittel ab einen noch vorhandenen Helligkeitsunterschied zu erkennen. Lichtschwächeres Gelb sieht neben dem helleren grünlich aus, lichtschwaches Blau nimmt einen Stich ins Violett an, schwaches Roth nähert sich im Aussehen mehr dem der allergeringst brechbaren Strahlen. Hingegen fand ich das schwächere Grün zuweilen gelblich, zuweilen aber auch bläulich im Vergleich zu dem hellen Grün derselben Brechbarkeit. Bei gleicher Helligkeit war in allen Farben meistens kein Unterschied in der Färbung, selbst mit größter Aufmerksamkeit zu entdecken. Die Erscheinung ist keine ganz einfache. Offenbar wirkt die Nachbarschaft andersfarbiger Strahlen von anderem Intensitätsverhältniß mit, namentlich bei nicht ganz vollkommener Accommodation des Auges. Am einflußreichsten ist diese Nachbarschaft wieder bei Gelb. In der That blieb das Spectralgelb des Lampenlichtes im Vergleich zu jenem des Sonnenlichtes stets etwas röthlich, selbst wenn auf möglichste Gleichheit der Helligkeit eingestellt war. Im Lampenlichte haben die Nachbarn der rothen Seite, im Sonnenlicht die der grünen Seite die grössere relative Stärke. Trieb ich die Beschränkung des Gesichtsfeldes (durch Verengerung



des Spalts in der Blendung an der Fadenkreuzstelle) auf das Aeufserste, so schwand mit dem Erreichen gleicher Helligkeit auch der scheinbare Farbenunterschied.

Hinsichtlich der Unterscheidung und Erkennung der Farben bemerke ich, daß Licht jeder Brechbarkeit bei der allergeringsten Helligkeit fahlgrau erscheint und nur das rothe von mir, selbst bei ungemein geringer Helligkeit noch seiner Art nach erkannt wurde. Das fable Grau der andern ganz schwachen Lichtarten erinnert an den Eindruck, welchen der ultraviolette Theil des Spectrum auf mich macht. Das gleichzeitige Erblicken von Licht derselben Art, aber gröfserer Helligkeit, beeinträchtigt die Fähigkeit des Auges die Farbe des schwächeren Lichts zu unterscheiden. So erscheint z. B. unter einem ziemlich hellen grünen Streifen ein anderer von schwächerem Licht derselben Brechbarkeit beleuchtet, fahl grau, und kein Unbefangener konnte dessen Farbe angeben. Wurde aber das hellere Licht ganz beseitigt oder auch nur seine Intensität stark gemindert, so konnte der vorher nur grau erschienene Streifen deutlich als grün erkannt werden <sup>1)</sup>.

Auf ganz gute Messungen kann man nur hoffen, wenn das beobachtete Auge wohl ausgeruht ist, namentlich keine lebhafteren Nachbilder mehr in demselben stehen. Alles fremde Licht muß durch Schirm, Bedecken mit der Hand und mit einem Tuche vollständig ausgeschlossen werden, der ganze Körper soll in bequemer und ruhiger Lage sich befinden, ja selbst das Athmen darf nur ganz regelmäfsig, nicht zu tief und zu rasch stattfinden. Ich habe insofern nicht unter den günstigsten Verhältnissen gearbeitet, als ich keinen Gehülfen benutzen konnte, die Drehung des Nicols mit unbequem weit ausgestrecktem Arm selbst zu vollführen hatte und jedesmal dasselbe Auge, das die Helligkeitsvergleichung anstellte, auch zur Ablesung des

1) Ich habe einige Versuche gemacht zu ermitteln bei welcher geringsten Helligkeit die Farbe der einzelnen Lichtarten noch erkennbar sey, erhielt aber widersprechende Angaben. Da zu jener Zeit mein Auge schon stark angegriffen war, mag es mir bei Wiederaufnahme der Versuche vielleicht doch gelingen, brauchbare Ergebnisse zu erzielen.

Nonius an den getheilten Kreisen der Nicol'schen Prismen bei ziemlich heller Beleuchtung benutzen mußte, da mein rechtes Auge wegen starken Astigmatismus und daraus folgender Ungeübtheit zu genauen, scharfen Beobachtungen jeglicher Art kaum anwendbar ist. Das Beobachtungsauge hielt ich so oft und so lange geschlossen, als nur immer möglich, um ihm Ruhe zu lassen und seine Empfindlichkeit thunlichst lange zu wahren.

Eine schon früher von mir gemachte Bemerkung<sup>1)</sup> habe ich bestätigt gefunden. Dafs nämlich bei Vergleichen der erste Eindruck der richtigste zu seyn pflegt und durch längeres Probiren nur Unsicherheit in Folge von Ermüdung hervorgerufen wird. Ich suchte daher die einzelnen Einstellungen so rasch als möglich zu vollenden und wiederholte sie häufig. Von grosser Wichtigkeit ist die Stellung des Auges. Das Ocular des benutzten Spectralapparats hat eine sehr grosse Oeffnung. Brachte ich das Auge nicht genau vor die Mitte der Oeffnung, so gelangten ungleich viel Strahlen aus beiden Spaltheilften zur empfindenden Netzhaut. Erschienen die zwei Streifenhälften bei einer excentrischen Stellung des Auges gleich hell, so war dieß nicht mehr der Fall, wenn das Auge dann genau in die Achse des Instruments oder auch an eine andere excentrische Stelle gerückt wurde. Die nächste Abhülfe dieses für sichere Vergleichen sehr störenden Mifsstandes war durch eine Verengerung der Ocularröhre durch vorgesetzte Blende zu erreichen, wodurch, da es in meinen Versuchen nicht auf grosses Gesichtsfeld ankam, sondern im Gegentheile dieses sehr beschränkt wurde, kein Nachtheil und keine Unbequemlichkeit hervorgerufen wurden. Dann suchte ich auf verschiedene Weisen den Ort des Auges noch bestimmter festzusetzen, als bereits durch die Verengerung des Sehlochs geschehen war. Schliesslich fand ich es am zweckmässigsten die Hand an das Ocularrohr zu stützen und an sie den Kopf immer in gleicher Weise zu lehnen. Man hat ein gutes Ge-

1) Diese Ann. Bd. 117, S. 131.

dächtniß für die gegenseitige Stellung der zwei Körpertheile und findet sie leicht und sicher wieder. Der Blick ist dann fest auf die Mitte des Gesichtsfeldes, nämlich auf die Gränze der zwei Streifenhälften zu richten. Diente zur Erzeugung des Spectrums das unmittelbar von einer Flamme kommende Licht, so erschien der Spectralstreifen nicht seiner ganzen Höhe nach von gleicher Helligkeit, da der ungleiche Glanz der einzelnen Flammentheile, trotzdem daß die Linse im Spaltrohr den Spalt auf unendliche Entfernung rückte, auch im Spectralbilde noch seinen Einfluß äufserte. In diesem Falle war ein besonders scharfes Anblicken der Gränzen der Streifenhälften in Mitte des Gesichtsfeldes nöthig.

Zur Berechnung des Intensitätsverhältnisses wurde immer eine grössere Anzahl von Vergleichen benutzt. Die ersten, je für eine Farbe gemachten Beobachtungen waren gewöhnlich nicht bei der Helligkeit der größten Empfindlichkeit angestellt, da diese jeweils erst durch den Versuch gefunden werden mußte, und wurden daher als wenig sicher meist nicht zur Berechnung beigezogen. Nach dem unmittelbaren Eindruck, den ich von der Sicherheit und Genauigkeit einer Vergleichung empfing, schrieb ich, noch ehe die Ablesung an den getheilten Kreisen vorgenommen wurde, eine Bemerkung zu jedem Versuche, ob ich ihn für gut, weniger gut, mäßig, sehr gut und dergl. ansehe. Nur die für „gut“ erklärten Messungen fanden schliesslich Berücksichtigung. Es finden sich aber unter diesen welche, die offenbar unrichtig sind. Nun kommen ja wohl bei jeder grösseren Beobachtungsreihe Versehen vor, Ablesungsfehler und dergleichen, allein die Zahl der anomal vom mittleren Ergebniss abweichenden Messungen ist doch grösser als der Wahrscheinlichkeit nach die jener gröbern Versehen. Daher glaube ich, daß das Auge vorübergehend eine bedeutend geringere Leistungsfähigkeit im Erkennen von Helligkeitsunterschieden hatte, gewissermaassen geblendet war, ähnlich wie ja zuweilen Accommodationskrämpfe vorübergehend auftreten.

Dafs die vereinzelt schlechten Versuche häufiger am Ende der Beobachtungszeit auftreten, wenn das Auge schon durch viele Anstrengungen ermüdet ist, bestärkt mich in der ausgesprochenen Vermuthung. Die erwähnten stark vom Mittelwerth abweichenden Messungsergebnisse wurden verworfen. Bei dieser Ausscheidung konnte natürlich eine gewisse Willkür nicht vermieden werden.

Nach der Darstellung der Schwierigkeiten der Messungen, die grösstentheils in der Mangelhaftigkeit des Sinnesorgans begründet sind, kann es nicht überraschen, dafs die erreichbare Genauigkeit der Messungen hinter der rein theoretischen Erwartung zurückblieb. Durchschnittlich dürfte die Unsicherheit etwa  $\frac{1}{55}$  betragen, doch bin ich in günstigen Fällen zu beträchtlich gröfserer Genauigkeit gekommen, hingegen sind bei Untersuchung schwacher Lichtquellen die Messungen in den Gränzbezirken des Spectrums auch noch viel weniger genau.

Bisher fand ich es noch nicht nothwendig die Spectralbezirke genauer als durch die Bezeichnungen Grün, Gelblich oder Bläulich-Grün, — Aeufserstes, mittleres Roth usw. zu unterscheiden. Das benutzte Spectrum war weniger als  $2^\circ$  ausgedehnt, die genauere Bestimmung des Bezirks hätte nur durch Messung der Ablenkung des gebrochenen Lichts und deren Vergleichung mit der vorher ermittelten Ablenkung für die einzelnen Fraunhofer'schen Linien erfolgen können, was genöthigt hätte aufser der Ablesung am Nonius des Nicols auch noch die am Nonius des Spectralapparats vorzunehmen, die nur bei stärkerer Beleuchtung und mit gröfserem Zeitaufwand ausführbar ist, die Empfindlichkeit des Auges für die Helligkeitsvergleichung also noch mehr beeinträchtigt haben würde.

---

*Messungen.* Bei der *Vergleichung des direkten Lichtes zweier Petroleumlampen* wurden möglichst identische Lampen angewendet. Die Stellung der Dochte und der Cylinder wurde dann entweder so gewählt, dafs die Helligkeit



beider Lampen möglichst gleich war, oder auch so, daß eine grössere oder geringere Ungleichheit bestand. Einen nennenswerthen Unterschied in der Farbe des Lichts konnte das Auge nicht erkennen, selbst wenn die Totalhelligkeit — die durch gewöhnliche Photometer bequem meßbar — ziemlich verschieden war. Nur wenn die eine Lampe verhältnißmässig sehr schwach leuchtete, erschien ihr Licht relativ roth oder besser gesprochen orange gefärbt. Ich habe zuweilen auch eine schärfere Prüfung der Färbung der zwei Lichter vorgenommen. Erschienen die zwei dicht neben einander stehenden Schatten eines von den zwei Lampen erleuchteten Stabes (Rumford's Photometer) nicht merklich ungleich gefärbt, der Stearinleck und das reine Papier an dem von mir abgeänderten Bunsen'schen Photometer <sup>1)</sup> ganz genau gleichfarbig, so daß ein *vollständiges* Verschwinden möglich war, so zeigte die Analyse doch ein beträchtlich verschiedenes Intensitätsverhältniß für die einzelnen zusammensetzenden Lichtarten. Es waren demnach auch die Mischfarben sicher ungleich, nur reichte die Empfindlichkeit des Auges für Farbenunterschiede nicht aus dieses zu erkennen. Daß das Helligkeitsverhältniß in den verschiedenen Spectralbezirken scheinbar ganz gleich gefärbter (ja sogar nahezu gleich heller) Lampenflammen verschieden war, konnte in folgender Art sehr deutlich und rasch erkannt werden. Ich entwarf die zwei Spectren übereinander und brachte es durch Drehen der Nicolprismen dahin, daß im Grün (als der empfindlichsten Farbe) die zwei Streifenhälften ganz gleich hell erschienen. Wurde dann das Beobachtungsrohr gedreht, so daß andere Bezirke des Spectrums in das Gesichtsfeld kamen, die Stellung der Polarisationsapparate und der Lampen aber sorgfältig vor jeglicher Aenderung bewahrt, so war leicht und sicher zu sehen, daß in den andern Spectralbezirken die zwei Streifenhälften *ungleich* hell waren.

1) Liebig's Ann. d. Chemie u. Ph. 111, 335. Dingler's polyt. Journal 154, 15.



Bei den Lampen darf man nicht aufser Acht lassen, daß ihre Totalhelligkeit, so wie die relative der einzelnen Lichtbestandtheile, kurz nach dem Anzünden nicht unbedeutlichen Aenderungen und Schwankungen unterworfen sind. Nachdem die Lampen jedoch 10—15 Minuten brennen, bleibt ihr Helligkeitsverhältniß im Ganzen, wie für die einzelnen Farben längere Zeit, — bei meinen Lampen etwa 2 Stunden — ungeändert, um dann anfangs langsam, später aber rascher zu wechseln. Obgleich ich diesen Umstand wohl beachtete und es auch an weiterer Vorsicht nicht fehlen liefs, fand ich auffallend verschiedene Zusammensetzung des Lichts. Wird die Gesammthelligkeit gröfser, so wird das Licht verhältnißmäfsig reicher an stärker brechbaren Strahlen. Das ist aber auch das einzige allgemeine Ergebnifs meiner Vergleichen, denn es gelang mir nicht in Zahlen eine für alle Fälle passende Beziehung zwischen dem Helligkeitsverhältniß der Einzel Farben und des Gesamtlichtes aufzufinden. Einige der besten Messungen, bei denen namentlich durch Wiederholung am Ende der Versuchszeit nachgewiesen wurde, daß die Lampen ihren Zustand nicht merklich oder in gleichem Verhältniß geändert hatten, theile ich nachstehend mit und bemerke, daß die Entfernungen der Lampen von der Spalte (oder von dem vorderen Nicol) in der Versuchsreihe I gleich groß, in den übrigen aber ungleich groß waren. Die Zahlen geben das Helligkeitsverhältniß des von rechts gekommenen zu dem von links eingetretenen Licht an.

Direktes Licht zweier Petroleumlampen.

	1.	2.	3.	4.
Aeufseres Roth	0,78	1,10	0,26	0,84
Mittleres Roth	0,71	1,43	0,14	0,86
Orange	0,69	1,68	0,13	0,80
Gelb	0,71	1,87	0,19	0,81
Grün	0,62	1,88	0,15	0,78
Cyan	0,59	1,55	0,22	0,72
Indigo	0,41	2,03	0,27	0,73
Violett	0,34	3,14	0,17	0,95

Die Ergebnisse werden übersichtlicher, wenn die Helligkeit einer Farbe, als welche ich die mittlere, *Grün*, wähle, in allen Fällen durch dieselbe Zahl ausgedrückt wird. Es berechnet sich demgemäfs:

	1.	2.	3.	4.	2a.
Aeusseres Roth	126	59	173	108	178
Mittleres Roth	115	76	93	110	132
Orange	111	89	87	103	112
Gelb	115	99	103	104	101
Grün	100	100	100	100	100
Cyan	95	104	147	92	96
Indigo	66	108	180	94	92
Violett	55	157	113	122	60

In der Reihe 2 der ersten Uebersicht steht das Verhältniß der Partialintensitäten eines helleren zu einem schwächeren Lichte, in 2a der letzten Uebersicht habe ich die umgekehrten Werthe, das Verhältniß der Partialintensitäten des schwächern zum helleren Licht, wie in den übrigen Reihen berechnet.

Die relative Zusammensetzung der einzelnen Lichtquellen ist sehr verschieden, das Verhältniß der Partialintensitäten in demselben Paar Lichtquellen auch sehr ungleich, am wenigsten noch in dem Falle 4, doch ist dort das bedeutende Abweichen in der relativen Helligkeit des Violett und der grofse Reichthum der schwächern Flamme in den Fällen 3 und 4 an den brechbarsten Strahlen sehr auffallend.

Es liegt nahe zu denken, daß in den verschiedenen Versuchsreihen verschiedene Theile der Flammen, die ja verschieden gefärbt sind, zur Vergleichung gekommen seyen. Allein die Wahrscheinlichkeit hierfür ist sehr gering. Die Lampen selbst sind in ihren Dimensionen ganz gleich und standen auf Stühlchen, deren Höhenunterschied genau gleich dem Höhenunterschiede der Achsen der Nicol'schen Prismen vor der obern und der untern Hälfte des Spalts waren. Bei der Petroleumlampe mit Kreisdocht, wie ich sie verwendete, haben aber die einzelnen Theile

der Flamme eine kaum merklich veränderliche Stellung gegen den Körper der Lampe. Bei Erwähnung dieses bemerke ich zugleich, daß wenn ich die Lichtquellen vertauschte, jedesmal Bedacht darauf genommen wurde, die Flamme, welche zuvor die obere und nun die untere Spaltenhälfte beleuchten sollte, entsprechend tiefer zu stellen und umgekehrt, endlich, daß wenn ich den Kopf des Apparats um  $180^\circ$  drehte, ich durch Anschlagestifte usw. mich vor Fehlerquellen zu schützen bestrebte.

Die schon oben erwähnte Schwierigkeit, daß die ungleiche Helligkeit verschiedener Stellen der Lichtflamme sich noch im Spectralbilde so bemerklich macht, daß eine Spectralstreifhälfte nicht ihrer ganzen Höhe nach gleich hell ist, ein sehr scharfes Anspannen der Aufmerksamkeit auf die Gränze der zwei Streifenhälften also nothwendig ist, wird vermieden, wenn man das Licht der Lampen nicht *unmittelbar* zur Vergleichung bringt, sondern durchscheinende Schirme, die sich in genügender Ausdehnung gleichförmig erhellen, dazwischen stellt. Ich benutzte Schirme aus mit Stearin getränktem Papier, die recht nahe an die Lampen gerückt wurden. Bei annähernd gleicher Helligkeit schienen sie genau dieselbe Farbe zu haben, bei ungleich starker Beleuchtung war ein Farbenunterschied merklich, wenn auch nicht sehr auffallend; der weniger helle Schirm sah vergleichsweise röthlich aus. Nachstehend gebe ich in ein und derselben Tafel sowohl die beobachteten Intensitätsverhältnisse der Bestandtheile des *durch Papierschirme gegangenen Petroleumlichts*, als auch die Umrechnung, wonach in allen drei Versuchen das Intensitätsverhältniß aller Farben durch das Helligkeitsverhältniß des Grün gemessen wird. Die Ergebnisse im Violett sind ziemlich unsicher, Violett war gar zu schwach für genaue Einstellungen.

Durch Stearinpapier gelassenes Licht zweier Petroleumlampen.

	1.	2.	3.	I.	II.	III.
Aeufseres Roth	—	1,12	0,68	—	122	119
Mittleres Roth	0,969	1,04	0,68	79	113	119
Orange	—	1,15	0,71	—	125	124
Gelb	0,881	0,98	0,59	68	107	104
Grün	1,220	0,92	0,57	100	100	100
Cyan	—	0,87	0,50	—	95	88
Indigo	—	0,94	0,55	—	102	96
Violett	—	0,75 (?)	0,43 (?)	—	81 (?)	80 (?)

Ich habe das *unmittelbar* von der Petroleumlampe kommende Licht verglichen mit dem durch *Stearinpapier durchgelassenen*. Ich versäumte aber nicht für genau dieselben Spectralbezirke auch die Vergleichung des direkten Lichts beider Lampen vorzunehmen. Dadurch war es möglich Zahlen zu berechnen, welche den Absorptionscoefficienten der einzelnen homogenen Lichtarten für Stearinpapier proportional sind.

Licht zweier Petroleumlampen.

	Durch Papier gegangenes mit direktem.	Direktes Licht mit di- rektem.	Proportionalia der Absorp- tionscoeffic.
	1.		
Aeufseres Roth	—	0,255	—
Mittleres Roth	0,066	0,135	0,489
Orange	0,0456	0,133	0,343
Gelb	0,0547	0,195	0,280
Grün	0,0500	0,145	0,344
Cyan	0,0505	0,218	0,233
Indigo	0,0698	0,271	0,258
Violett	—	0,165	—

Zwei andere Versuchsreihen ergaben:

Durch Stearinpapier gegangenes, verglichen mit direktem Licht einer Petroleumlampe.

	2.	3.
Aeufserstes Roth	0,0712	0,113
Aeufseres Roth	0,0694	0,121
Mittleres Roth	0,0698	0,120
Orange	0,0472	0,087
Gelb	0,0583	0,098
Grün	0,0526	0,100
Cyan	0,0600	0,114
Indigo	0,0721	0,138
Violett	0,1000(?)	0,182

In einer Versuchsreihe verglich ich das direkte Licht einer Petroleumlampe und das von derselben Lampe ausgestrahlte aber erst durch einen Stearinpapierschirm gegangene mit derselben dritten Lichtquelle (Tageslicht). Der Quotient der zwei Verhältnisse gibt dann das Verhältniß der Helligkeit der einzelnen Bestandtheile des durchgelassenen und des direkten Lichts.

Durch Stearinpapier gegangenes Licht einer Petroleumlampe verglichen mit dem direkten Licht derselben Lampe.

(Mittelbar erschlossen.)

	4.
Aeufserstes Roth	0,176
Aeufseres Roth	0,086
Mittleres Roth	0,081
Röthlich Orange	0,076
Orange	0,096
Gelb	0,081
Grünlich Gelb <sup>1)</sup>	0,115
Grün	0,092
Blaugrün	0,091
Cyan <sup>1)</sup>	0,120
Brechbareres Blau	0,072
Indigo	0,102
Violett	(?)

Setzt man in den vier Versuchsreihen je das Lichtstärkenverhältniß für Grün gleich 100, so erhält man:

Durch Stearinpapier gegangenes mit direktem Licht einer Petroleumlampe.

	1.	2.	3.	4.
Aeufserstes Roth	—	135	113	190
Aeufseres Roth	—	132	121	93
Mittleres Roth	132	133	120	88
Röthlich Orange	—	—	—	83
Orange	91	90	87	104
Gelb	109	111	98	88
Grünlich Gelb	—	—	—	125 <sup>1)</sup>
Grün	100	100	100	100
Blau Grün	—	—	—	99
Cyan	110	114	114	130 <sup>1)</sup>
Brechbareres Blau	—	—	—	78
Indigo	140	137	138	111
Violett	—	190 (?)	182	—

<sup>1)</sup> Diese auffallenden Ergebnisse wurden durch wiederholte, gute Versuche erzielt.



Diese Zusammenstellung läßt ersehen, daß die drei ersten Versuchsreihen kein sehr verschiedenes Ergebniss lieferten, daß aber die mittelbar erschlossenen Zahlen der vierten Reihe sehr abweichen. Und doch muß ich die vier Versuchsreihen für ungefähr gleich genau halten. Den Mangel an Uebereinstimmung schreibe ich daher der ungleichen Mischung des Petroleumlampenlichts zu, wie ich ja unzweifelhaft auch bei der direkten Vergleichung Verschiedenheit der Färbung des Lichts der Petroleumlampen erkannt habe.

Das *direkte Licht einer Petroleumlampe* wurde verglichen mit dem von einer gelblich angestrichenen Mauer *reflektirten Sonnenlicht*. Der Apparat war unverrückbar so aufgestellt, daß die Achse des einen Nicolpaares nach einer bestimmten Stelle der Mauer gerichtet war und das Licht von dort durch eine Oeffnung im Laden des verdunkelten Zimmers eindringen konnte. Durch Schirme war Sorge getragen, daß in das zweite Nicolpaar ausschließlich das Licht der Petroleumlampe drang, nicht auch noch von den Zimmerwänden reflektirtes Tageslicht. Während der Zeit, welche eine Versuchsreihe in Anspruch nahm, änderte sich der Sonnenstand und damit die Beleuchtung der Mauer. Meist konnte ich es so einrichten, daß diese Aenderung den geringsten Einfluß hatte, indem ich die Hälfte der Versuchsdauer vor Mittag und die andere Hälfte nach Mittag legte, die Heiterkeit des Himmels änderte sich scheinbar nicht. Ich arbeitete an prachtvollen Herbsttagen in München, das seines heiteren Himmels wegen berühmt ist. War das Spectrum durchmustert, so wiederholte ich die Vergleichung. Das Ergebniss einer solchen Wiederholung ist in den mit A und B überschriebenen Colonnen der Versuchsreihe 1 mitgetheilt. Die Messungen A wurden zuerst und zwar in der Reihenfolge, in der sie aufgeschrieben sind, angestellt, dann sofort die Messungen B begonnen, dabei aber abwechselnd in einer stark brechbaren und einer wenig brechbaren Farbe beobachtet. Die

nicht unbedeutende Verschiedenheit der Ergebnisse A und B ist durch einen eingetretenen Wechsel in den verglichenen Lichtquellen zu erklären. Die Wiederholung der Messungen der andern nachstehend mitgetheilten Versuchsreihen ergab nahezu dieselben Verhältniszahlen, womit nachgewiesen war, daß in der Beleuchtung kein merklicher Wechsel eingetreten. Das war jedoch der seltnere Fall, — ich habe noch eine Anzahl Messungen ausgeführt, bei welchen aber, als ich nach Beendigung der Versuche im brechbarsten Theile des Spectrums die Wiederholung am rothen Spectrumende vornahm, Werthe gefunden wurden, die von dem 1½ bis 2 Stunden früher erhaltenen sehr abweichen, woraus zu schliessen, daß die der Zeit nach späteren Vergleichen der stärker brechbaren Farben unter anderen Beleuchtungsverhältnissen stattfanden, als die vorher angestellten Messungen im weniger brechbaren Spectrumbezirk. Diese Versuchsreihe theile ich nicht mit. Es sey noch erinnert, daß ich die Spectralstreifen nicht nach ihrer genauen Brechbarkeit bestimmte oder ihre Lage auf Fraunhofer'sche Linien bezog, sondern nur dem Farbeneindrucke nach bezeichnete, daß also bei der Wiederholung der Messungen wohl nicht ganz genau dieselben Lichtarten in Anwendung gekommen seyn können.

Reflektirtes Sonnenlicht verglichen mit direktem Petroleumlicht.

	1.		2.	3.	4.
	A	B			
Aeusserstes Roth	0,665	1,02	0,375	0,494	0,72
Mittleres Roth	1,52	1,72	0,436	0,492	1,73
Roth-Orange	—	2,00	—	0,738	1,73
Orange	2,84	2,50	0,618	0,826	3,15
Gelb	4,42	2,86 (?)	0,686	0,837	5,10
Gelbgrün	4,11	4,21	0,780	1,377	—
Grün	5,02	4,64	1,151	3,511	7,28
Blaugrün	6,23	5,48	—	3,974	8,24
Grünblau	—	—	1,875	5,120	—
Cyan	5,10	—	2,507	6,816	7,37
Cyan-Indigo	—	5,93	—	7,234	8,01
Indigo	7,03	—	4,025	10,360	9,25
Indigo-Violett	—	8,52	—	10,184	13,28
Violett	13,54	—	6,128	18,87	18,71
Aeusseres Violett	15,87	16,50	—	24,00 (?)	25,62

Setze ich, besserer Uebersichtlichkeit wegen, in jeder Versuchsreihe das Helligkeitsverhältniß der grünen Strahlen gleich 100, so berechnen sich die übrigen Verhältnisse wie folgt:

Reflektirtes Sonnenlicht verglichen mit direktem Petroleumlicht.

	1.		2.	3.	4.
	A	B			
Äußereres Roth	13	22	33	14	10
Mittleres Roth	30	37	38	14	24
Roth-Orange	—	43	—	21	24
Orange	57	54	54	23	43
Gelb	88	62(?)	60	24	70
Gelbgrün	82	91	68	39	—
Grün	100	100	100	100	100
Blaugrün	122	118	—	113	113
Grünblau	—	—	163	146	—
Cyan	102	—	218	194	101
Cyan-Indigo	—	128	—	206	110
Indigo	140	—	351	295	127
Indigo-Violett	—	184	—	290	182
Violett	271	—	532	537	257
Äußereres Violett	316	356	—	700(?)	352

Die mit (?) versehenen Zahlen sind verdächtig. Bei der in dem äußersten Spectralbezirke ist aus früher angegebenen Gründen wahrscheinlich die Unsicherheit der Messung die Ursache. Die auffallend geringe Helligkeit des Gelb in Versuchsreihe B war von mir schon im Beobachtungsheft angezeichnet worden; — ich vermute eine vorübergehende Trübung, deren Dasein mir entging, einmal weil ich vom Beobachtungszimmer aus überhaupt nur durch eine kleine Oeffnung nach der von der Sonne beschienenen Wand sehen konnte, dann aber, weil ich dieß zur Schonung des Auges auch sorgfältig vermied. Bis auf die Zahl für Gelb stimmen die am selben Tage im Verlauf von etwa 3 Stunden gemachten Beobachtungen A und B so gut überein, als man erwarten kann. Die Wiederholung der andern mitgetheilten Versuchsreihen, war nicht so ausführlich, beanspruchte kürzere Zeit und lieferte Zahlen, die so gut stimmten, daß ich ihre Mittheilung für unnöthig erachte. Die Zahlen lehren wie ver-

schieden an den einzelnen Beobachtungstagen die relative Zusammensetzung der verglichenen Lichter war. Am 2. September (Versuchsreihe 3) war das Uebergewicht der brechbareren und brechbarsten Strahlen im Sonnenlicht, verglichen mit deren Stärke im Lampenlicht, am größten; ganz verschieden ist die Vergleichung der Lichter am 6. September (Versuchsreihe 4), an einem gleich hellen und schönen Tage, bei scheinbar gleich gut und hell brennender Lampe, ausgefallen. Alle Versuchsreihen stimmen darin überein, dem reflektirten Sonnenlichte einen gegen das Lampenlicht vergleichsweise sehr geringen Antheil der wenig brechbaren und einen sehr großen Antheil der brechbareren und brechbarsten Strahlen zuzuschreiben.

Das an derselben Wand *reflektirte Sonnenlicht* verglich ich an anderen Tagen mit dem durch einen *Stearinpapier-schirm* gegangenen *Petroleumlicht*. Lieferte die Wiederholung der Vergleichung für eine Farbe zu verschiedenen Zeiten beträchtlich verschiedene Werthe, so wurde diese Versuchsreihe verworfen, weil angenommen werden mußte, daß während der zu ihrer Vollendung erforderlichen Zeit das Helligkeitsverhältniß der verglichenen Lichter sich geändert habe. Die Abweichungen, wie sie in A und B sich zeigen, sind die größten noch als zulässig erachteten; in den übrigen hier mitgetheilten Versuchsreihen waren sie geringer. Zwischen der Messung für eine Farbe unter A und unter B liegt ein Zeitraum von mindestens 2 Stunden.

Reflektirtes Sonnenlicht verglichen mit durch Stearinpapier gegangennem  
Petroleumlicht.

	1.		2.	3.	4.	5.
	A	B				
Aeufseres Roth	4,51	—	—	—	2,73	—
Mittleres Roth	—	1,38	1,45	1,56	2,60	5,40
Roth-Orange	2,03	1,67	—	—	3,81	—
Orange	2,91	2,55	0,69	3,30	4,29	6,46
Gelb	5,10	5,21	1,36	3,12	10,74	8,47
Gelbgrün	—	—	—	—	—	8,45
Grün	8,48	8,17	3,63	4,65	18,00	12,76
Blaugrün	—	—	—	—	17,01	15,63
Grünblau	—	—	—	—	17,34	24,18
Cyan	21,99	20,74	8,60	18,24	18,62	35,09
Cyan-Indigo	—	—	—	—	27,83	39,46
Indigo	45,30	—	24,33	—	41,08	58,74
Violett	—	—	75,74(?)	—	100 (?)	160 (?)

Umgerechnet, so daß das Verhältniß für Grün jederzeit 100 ist, lautet die Tafel:

Reflektirtes Sonnenlicht verglichen mit durch Stearinpapier gegangennem  
Petroleumlicht.

	1.		2.	3.	4.	5.
	A	B				
Aeufseres Roth	53	—	—	—	15	—
Mittleres Roth	—	17	40	34	14	42
Roth-Orange	24	20	—	—	21	—
Orange	34	31	19	71	24	51
Gelb	60	64	38	67	60	66
Gelbgrün	—	—	—	—	—	66
Grün	100	100	100	100	100	100
Blaugrün	—	—	—	—	95	122
Grünblau	—	—	—	—	96	190
Cyan	259	254	237	392	103	275
Cyan-Indigo	—	—	—	—	155	309
Indigo	535	—	670	—	228	460
Violett	—	—	2090(?)	—	555 (?)	250(?)

Die Messungen im Violett sind sehr unsicher, da das Lampenlicht schon sehr arm an stark brechbaren Strahlen ist und diese noch durch das Stearinpapier beträchtlich absorbirt werden.

Die einzelnen Versuchsreihen gaben sehr verschiedenes Zusammensetzungsverhältniß; es läßt sich nur deutlich



der groſſe relative Reichthum des Sonnenlichtes an ſtärker brechbaren Strahlen erkennen.

Auch das vom *blauen Himmel* nahe am Zenith ausgehende, an einem Quecksilberspiegel reflektirte Licht habe ich mit dem *direkten* Licht der *Petroleumlampe* verglichen, aber nur zwei Versuchsreihen waren brauchbar, und wenn ich eben so kritisch wie bei den andern Vergleichen verfahren wollte, so müſſte ich ſelbſt die zweite der mitgetheilten verwerfen. Die Helligkeit des blauen Himmels iſt ſchnellen Aenderungen unterworfen, es wird ſelten vorkommen, daſſ Messungen die zwei Stunden ſpäter wiederholt werden, noch annähernd gleiches Helligkeits- und Farbenverhältniſſ liefern. Ich ſtelle in der Tafel ſogleich die auf Grün = 100 umgerechneten Zahlen hinzu. Bei der zweiten Versuchsreihe (am 10. September) war, als gerade die Messung im Grün beendet war, und ich die in Blau begann, die Helligkeit ſehr raſch geſtiegen. Ich machte eine Pause von einer halben Stunde, und fand dann nahezu wieder dieſelben Zahlen für das Helligkeitsverhältniſſ in Gelb und Grün, weſſhalb ich die Arbeit fortſetzte unter der Annahme, das urſprüngliche Helligkeits- und Farbenverhältniſſ habe ſich wieder eingeſtellt.

Blaues Himmelslicht verglichen mit direktem Licht der Petroleumlampe.

	1.	2.	1.	2.
Aeuſſeres Roth	0,118	0,391	24	11
Mittleres Roth	0,129	—	27	—
Roth-Orange	—	0,612	—	17
Orange	0,124	0,728	26	20
Gelb	0,088	2,075	18	58
Grün	0,482	3,582	100	100
Cyan	0,670	5,528	139	154
Indigo	0,618	10,820	128	302
Violett	2,468	14,100	512	393

Relativ gegen Lampenlicht ſind die rothen bis gelben Beſtandtheile des blauen Himmelslichts bedeutender als die des an der Mauer reflektirten Sonnenlichts, hin-

gegen die brechbarsten Bestandtheile weniger bedeutend, immer auf gleiche Helligkeit des Grün in beiden bezogen.

Eine Anzahl Versuchsreihen widmete ich der Messung der Absorptionscoefficienten für die einzelnen Lichtarten in Bezug auf den Durchgang durch farbige Gelatineoblaten. Die absorbirende Platte wurde einmal in den Weg der von der links stehenden Lampe kommenden Strahlen eingeschaltet, und das Helligkeitsverhältniß in einem Spectralbezirke gemessen. Alsdann wurde die Oblate vor die rechts stehende Lampe gehalten und abermals im selben Spectralbezirk gemessen. Ist  $\mu$  der Absorptionscoefficient und sind  $l$  und  $r$  die gefundenen Verhältnisse, so folgt aus

$$\frac{\mu J_1}{J_2} = l; \frac{J_1}{\mu J_2} = r \text{ leicht:}$$

$$\mu = \sqrt{\frac{l}{r}} \text{ und } \frac{J_1}{J_2} = \sqrt{l r}.$$

Die Bestimmung von  $\frac{J_1}{J_2}$ , also die Vergleiche zweier Petroleumlampen, fügte nichts neues zu dem schon Mitgetheilten. Die Absorptionscoefficienten  $\mu$  sind sehr verschieden, einstweilen aber scheint mir die Mittheilung der gefundenen Zahlen von nicht genügendem Interesse. Dieses wird erst rege werden, wenn ich an die Ausführung der Versuche über die Vergleichung der Empfindungsstärke *ungleichartiger* Helligkeiten komme, zu welcher Untersuchung das Vorstehende wesentlich Vorbereitung war.

Aschaffenburg, Herbst 1872.



### III. *Ueber den Einfluss der Anziehung auf die Temperatur der Weltkörper;* *von G. Hansemann.*

---

**B**ekanntlich nimmt im Allgemeinen, soweit die Erfahrung reicht, die Temperatur unserer Atmosphäre mit der Höhe ab und die Temperatur des Erdkernes mit der Tiefe zu. Obgleich nun die Entfernung zwischen den äußersten Grenzpunkten, welche bisher der Forschung zugänglich gewesen sind, im Verhältniß zu den Dimensionen unseres Planeten nur sehr gering ist, — sie beträgt noch keine zwei Meilen — so hat man sich doch, unterstützt durch andere Thatsachen und durch theoretische Betrachtungen, berechtigt geglaubt, aus den gemachten Beobachtungen zu folgern, daß die Abnahme der Temperatur in der Atmosphäre und die Zunahme im Innern der Erde auch noch über die Beobachtungspunkte hinaus statfinde. Beide Erscheinungen können daher, wenn diese Folgerung als richtig vorausgesetzt und von relativ unbedeutenden Unregelmäßigkeiten in der Temperaturvertheilung abstrahirt wird, zusammengefaßt werden in dem Satze:

*Die Temperaturen, welche unser Planet an verschiedenen Punkten besitzt, stehen in einem umgekehrten Verhältnisse zu den Entfernungen dieser Punkte von seinem Gravitationscentrum.*

So viel ich weiß, wurde bisher bei allen Erklärungsversuchen die angeführte Wärmevertheilung innerhalb der Atmosphäre stets getrennt betrachtet von derjenigen innerhalb des Erdkernes. Es ist daher nicht zu verwundern, daß die beiden Wärmevertheilungen, *trotzdem sie die augenfällige Analogie des Gleichgerichtetseins zeigen*, auf grundverschiedene Ursachen zurückgeführt worden sind.

Die Temperaturabnahme in der Atmosphäre wird gewöhnlich als eine Folge der combinirten Einwirkung der Wärmestrahlung, Wärmeleitung und Wärmebindung dar-

gestellt; während man die in Rede stehende Wärmevertheilung im Innern des Erdkernes sehr allgemein als ein Ueberbleibsel aus einer Zeit, in welcher die Erde eine weißglühende Kugel gewesen seyn soll, mithin als einen Zustand noch nicht vollendeter Abkühlung betrachtet.

Vereinzelt sind freilich auch andere Ansichten aufgetaucht. So hat Volger die innere Erdwärme durch chemische Prozesse zu erklären versucht, und Waterston hat in „*On dynamical sequences in Kosmos*“ aus der mechanischen Wärmetheorie schon im Jahre 1853 die Folgerung gezogen, daß die Temperaturabnahme in der Atmosphäre ein durch den Einfluß der Anziehung der Erdmasse modificirter Gleichgewichtszustand sey <sup>1)</sup>. Ich selbst habe vor einigen Jahren <sup>2)</sup> den vorhin ausgesprochenen Satz über das Verhältniß der Temperatur als ein allgemein, für jeden Weltkörper geltendes Gesetz aus den einfachen Gesetzen der Gravitation und des Zusammenstoßes absolut elastischer Körper abgeleitet, und zu beweisen versucht, daß dieses Verhältniß der Temperatur in der That, wie es für die Atmosphäre schon von Waterston ausgesprochen worden ist, dem durch die unmittelbare Mitwirkung der Anziehung modificirten Gleichgewichtszustande entspreche.

Wenn ich nun trotz der entgegenstehenden herrschenden Meinung noch einmal versuche, diese Ansicht als eine nothwendige Folgerung der mechanischen Anschauungsweise über das Wesen der Wärme und über die innere Beschaffenheit der Körper darzustellen, so geschieht dies, weil ich daran die Mittheilung einiger experimenteller Beobachtungen knüpfen möchte, welche jene Ansicht zu bestätigen scheinen.

1) Nachdem die vorliegende Arbeit schon längere Zeit an Prof. Poggen-dorff abgegeben war, fand ich in der „*Nature*“ vom 22. Mai 1873 dieselben Ansichten ausgesprochen von J. Guthrie.

2) In „*die Atome und ihre Bewegungen*“.

Was von anderer Seite als Ursache für eine ungleiche Wärmevertheilung überhaupt, sowohl innerhalb der Atmosphäre, wie an der Oberfläche und im Innern des Erdkernes aufgestellt oder angenommen worden ist, läßt sich zurückführen: entweder auf die Wärmeausstrahlung der Sonne, der Erde selbst und in geringem Maasse der übrigen Weltkörper, auf irgend eine Bewegung der Erde, oder auf chemische und physikalische Differenzen ihrer Bestandtheile, oder endlich auf einen noch nicht vollendeten Abkühlungsproceß. Da es nun die Hauptaufgabe der folgenden Untersuchung seyn wird, zu zeigen, daß das vorhin ausgesprochene Gesetz allgemein und *ganz unabhängig von diesen Ursachen* gültig ist, so erscheint es vor allen Dingen nothwendig, einen *ideellen* Weltkörper anzunehmen, bei dem die Mitwirkung solcher Einflüsse und Umstände nicht möglich ist.

Um dieser Bedingung zu genügen, müssen wir einen vollkommen isolirten, in absoluter Ruhe befindlichen, kugelförmigen und aus chemisch und physikalisch gleichen Elementen bestehenden Weltkörper in dem Zustande des vollkommenen Gleichgewichtes als Objekt unserer Betrachtung voraussetzen. Alsdann handelt es sich nur um die Entscheidung der Frage: Wie muß dieser Zustand des vollkommenen Gleichgewichtes, *unter dem Einflusse der Anziehung*, beschaffen seyn?

Die mechanische Anschauungsweise über das Wesen der Wärme und über die innere Beschaffenheit der Körper ist am vollständigsten entwickelt bei den Gasen, und es ist deshalb zweckmäßig den ideellen Weltkörper zunächst gasförmig anzunehmen.

Nach jener Anschauungsweise sind die in einer materiellen Schicht enthaltenen Moleküle in einer fortwährenden Bewegung begriffen, bei welcher jedes einzelne bald nach dieser, bald nach jener Richtung hinfliegt, je nach der Art der Zusammenstöße, die dasselbe mit anderen Molekülen erleidet; und die Temperatur der materiellen



Schicht ist eine Function der Molekülmasse und der Geschwindigkeiten, mit welchen sich die Moleküle bewegen.

Clausius drückt diese Function für die Gase durch die Gleichung:

$$\frac{n m u^2}{2} = T \cdot C$$

aus <sup>1)</sup>. In derselben bedeutet  $n$  die Anzahl der in irgend einem Gasquantum enthaltenen Moleküle;  $\frac{m u^2}{2}$  die auf jedes einzelne der  $n$  Moleküle fallende mittlere lebendige Kraft, also  $m$  die Masse und  $u$  die der mittleren lebendigen Kraft entsprechende Geschwindigkeit Eines Moleküls; so dann  $T$  die absolute Temperatur des Gases und  $C$  eine Constante, auf welche hier nicht weiter eingegangen zu werden braucht.

Die obige Gleichung behält uneingeschränkte Gültigkeit, so lange das Lufttheilchen, auf welches sich dieselbe bezieht, als solches in keiner Veränderung begriffen ist; so lange sich dasselbe mithin weder ausdehnt, noch zusammenzieht, noch in irgend einer Weise bewegt. Wird daher ein Lufttheilchen betrachtet, bei welchem diese Bedingungen erfüllt sind, so ist es, in Folge der Gleichung:

$$\frac{n m u^2}{2} = T \cdot C,$$

*gestattet, Alles, was sich für die mittlere lebendige Kraft der Moleküle des Lufttheilchens ergibt, ebenfalls auf die Wärme desselben anzuwenden; und umgekehrt Alles, was die Erfahrung von der Wärme aussagt, ebenfalls auf die mittlere lebendige Kraft der Moleküle zu beziehen; natürlich immer nur in Gemäfsheit der aufgestellten Gleichung.*

Ich kann jetzt zur Beantwortung der Frage zurückkehren: Wie muß der Zustand des vollkommenen Gleichgewichts bei dem angenommenen ideellen Weltkörper, unter dem Einflusse seiner Anziehung beschaffen seyn?

Hierauf läßt sich sofort erwiedern, daß in diesem Zustande die Masse und die Wärme des Weltkörpers so

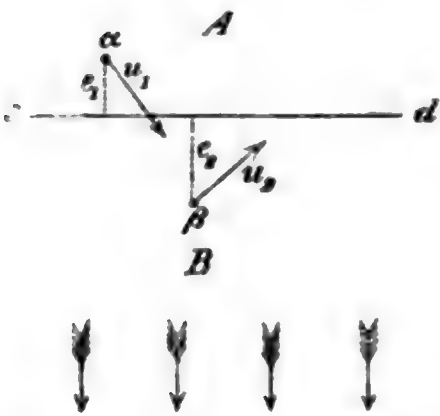
1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Zweite Abtheilung, S. 254.

vertheilt seyn müssen, daß durch den Einfluß der Anziehung keine Veränderungen in der Vertheilung entstehen. Es muß deshalb, wenn wir uns zwei benachbarte Theilchen des Weltkörpers durch eine Ebene abgegrenzt denken, während jeder Zeiteinheit gleich viel Masse und gleich viel Wärme, also auch gleich viel lebendige Kraft, von der einen Seite her durch diese Ebene gehen, wie von der anderen Seite, welches auch die Lage der Ebene seyn möge. Denn, sobald dies überall geschieht, findet an keiner Stelle eine Abnahme oder Zunahme der vorhandenen Masse und der vorhandenen lebendigen Kraft der Moleküle, oder, was auf dasselbe hinauskommt, der vorhandenen Wärme, also auch keine *Veränderung in der Vertheilung* von Masse und Wärme mehr statt.

Es genügt hier, eine Ebene<sup>1)</sup> zu betrachten, welche *senkrecht* zu der Richtung der Anziehung steht.

Setzen wir also diesen Fall voraus. Die Punkte  $\alpha$  und  $\beta$ , Fig. 1, mögen zwei Moleküle und die Linie  $cd$  den Querschnitt der Ebene darstellen.

Fig. 1.



Die Anziehung des Weltkörpers wirke überall in der Richtung der gezeichneten Pfeile. Das Molekül  $\alpha$  bewege sich in dem Augenblicke unserer Betrachtung mit der Geschwindigkeit  $u_1$  und  $\beta$  mit der Geschwindigkeit  $u_2$ . Die Anziehung bewirkt nun, daß die Geschwindigkeit, womit sich  $\alpha$  von *oben* her der

Ebene nähert, vergrößert, und dagegen die Geschwindigkeit, womit sich  $\beta$  von *unten* her der Ebene nähert, verkleinert wird. Wir sehen also, daß die Anziehung auf den beiden

1) Hier und in der Folge, wo von Ebenen die Rede ist, welche senkrecht zur Anziehungsrichtung stehen, muß man sich die Ebene im Verhältniß zu den Dimensionen des Weltkörpers und namentlich im Verhältniß zu ihrer Entfernung von seinem Massencentrum verschwindend klein denken, weil nur so von senkrecht zur Anziehungsrichtung stehenden *Ebenen* die Rede seyn kann.

Seiten der Ebene in ganz verschiedener Weise die Bewegungen der Atome *in Bezug auf die Ebene* beeinflusst.

Bei  $\beta$  und ebenso bei allen anderen Molekülen, welche sich von der dem Massencentrum des Weltkörpers zunächst gelegenen Seite *B* her in irgend einem Momente der Ebene nähern, wird die Annäherung *erschwert*, weil die Annäherungsgeschwindigkeiten, d. h. die senkrecht zur Ebene gerichteten Bewegungscomponenten verkleinert werden. Es bedarf daher nur gewisser, allerdings sehr kleiner Annäherungsgeschwindigkeiten der Moleküle, damit bei denselben das Erreichen der Ebene durch den Einfluß der Anziehung ganz verhindert wird, ohne daß hierbei Veränderungen der Bewegungsrichtungen durch *Zusammenstöße* mitzuwirken brauchen. Bei  $\alpha$  und allen anderen Molekülen, die sich dagegen von der, *weiter* vom Massencentrum des Weltkörpers entfernt gelegenen Seite *A* her gegen die Ebene bewegen, werden die Annäherungsgeschwindigkeiten durch die Anziehung *vergrößert*. Es können deshalb auch noch Moleküle die Ebene erreichen, welche sich zuerst von derselben entfernten, ohne daß es auch hier der Mitwirkung von Zusammenstößen bedürfte. Die Wahrscheinlichkeit, daß irgend eines der Moleküle der unmittelbar *über* der Ebene, also auf der Seite *A* gelegenen materiellen Schicht, während der Zeiteinheit die Ebene überschreite, ist mithin in Folge der Anziehung *größer*, als die entsprechende Wahrscheinlichkeit für die Moleküle der *unterhalb*, also auf der Seite *B* befindlichen Schicht. Wenn daher, wie es der Gleichgewichtszustand verlangt, während jeder Zeiteinheit, bei gleich viel lebendiger Kraft, auch gleich viel Masse von beiden Seiten her durch die Ebene gehen soll, so muß die Differenz in der Wahrscheinlichkeit, welche das Durchgehen der Masse jedes einzelnen Moleküls in der Richtung von *A* nach *B* hin begünstigt, in irgend einer Weise ausgeglichen seyn, und dies kann offenbar dadurch geschehen, daß sich in gleich großen Räumen auf der Seite *B* *mehr* Moleküle bewegen, als auf

der Seite *A*, daß also die Dichtigkeit unterhalb der Ebene größer ist, als oberhalb derselben.

Untersuchen wir jetzt, wie das Verhältniß der mittleren lebendigen Kräfte der Moleküle auf den beiden Seiten der Ebene seyn muß, damit trotz der Einwirkung der Anziehung, während jeder Zeiteinheit, bei gleich viel Masse, auch gleich viel lebendige Kraft von beiden Seiten her durch die Ebene strömt.

Betrachten wir wieder das Molekül  $\alpha$ , Fig. 1. Irgend eine Bewegung, welche dasselbe in der kleinen Entfernung  $e_1$  von der Ebene  $cd$  besaß, sey durch den Zusammenstoß mit einem anderen Moleküle in die der GröÙe und Richtung nach durch die Linie  $u_1$  dargestellte Geschwindigkeit verwandelt worden, und es bewege sich jetzt bis zu der sehr nahe befindlichen Ebene, ohne aufs Neue mit einem anderen Moleküle zusammen zu prallen. Die lebendige Kraft  $\frac{m u_1^2}{2}$ , die dasselbe unmittelbar nach dem stattgefundenen Stofse, also in der Entfernung  $e_1$  von der Ebene besaß, muß dann bis zur Ebene, weil es sich bis dahin um die Strecke  $e_1$  dem Schwerpunkte des Weltkörpers nähert, um die kleine GröÙe  $m g e_1$  zunehmen, wenn  $g$  das Maafß der Beschleunigung für den Ort bedeutet, wo sich die Ebene befindet. Gerade entgegengesetzt verhält sich die Bewegung des Moleküles  $\beta$ ; denn während sich dieses unter sonst analogen Verhältnissen bis zur Ebene hin bewegt, *entfernt* sich dasselbe von dem Schwerpunkte des Weltkörpers um die Strecke  $e_2$ ; es muß mithin einen *Verlust* an lebendiger Kraft erleiden, welcher  $m g e_2$  beträgt.

Aus der unmittelbar über der Ebene, also auf der Seite *A* gelegenen Luftschicht, werden in jedem Augenblicke viele Moleküle in ähnlicher Weise wie  $\alpha$  nach der Ebene hin ausgestofsen; *verschieden* sind nur die Geschwindigkeiten und die Richtungen, welche sie dabei erhalten, sowie die Entfernungen der Moleküle von der Ebene in dem Momente, wo die Ausstofung stattfindet.

Nehmen wir daher an, während der Zeiteinheit würden von  $A$  her, aus den sehr kleinen Entfernungen von der Ebene:

$$e_1, e_2, \dots e_n,$$

$n$  Moleküle mit den lebendigen Kräften:

$$\frac{m u^2_1}{2}, \frac{m u^2_2}{2}, \dots \frac{m u^2_n}{2},$$

gegen die Ebene gestossen, so werden diese Moleküle, unter den vorhin bei  $\alpha$  angenommenen Verhältnissen, die Ebene überschreiten mit den durch die Anziehung vergrößerten lebendigen Kräften:

$$\frac{m u^2_1}{2} + m g e_1, \frac{m u^2_2}{2} + m g e_2, \dots \frac{m u^2_n}{2} + m g e_n;$$

und wir können daher sagen, daß zusammen die lebendige Kraft:

$$n \left( \frac{m u^2}{2} + m g \varepsilon \right)$$

während der Zeiteinheit in der Richtung von  $A$  nach  $B$  durch die Ebene geht, wenn  $\frac{m u^2}{2}$  die mittlere lebendige Kraft der  $n$  Moleküle und  $\varepsilon$  ebenfalls einen Mittelwerth der verschiedenen kleinen Entfernungen  $e_1, e_2, \dots e_n$  bedeutet.

Ist Gleichgewicht vorhanden, so überschreiten ebenfalls  $n$  Moleküle in der *entgegengesetzten* Richtung während der Zeiteinheit die Ebene. Da aber die lebendigen Kräfte der Moleküle, welche dies thun, unmittelbar vorher, wie ich soeben bei dem Moleküle  $\beta$  gezeigt habe, durch den Einfluß der Anziehung *verkleinert* werden, so müssen wir ihre Summe durch

$$n \left( \frac{m u^2}{2} - m g \varepsilon_1 \right)$$

darstellen, wenn  $\frac{m u^2}{2}$  und  $\varepsilon_1$  mittlere Werthe derselben Art, wie vorhin bezeichnen.

Nun darf bei vorhandenem Gleichgewichte keine Wärmeströmung stattfinden, es darf deshalb während der Zeiteinheit von der einen Seite nicht mehr lebendige Kraft



durch die Ebene gehen, wie von der andern Seite, folglich muß:

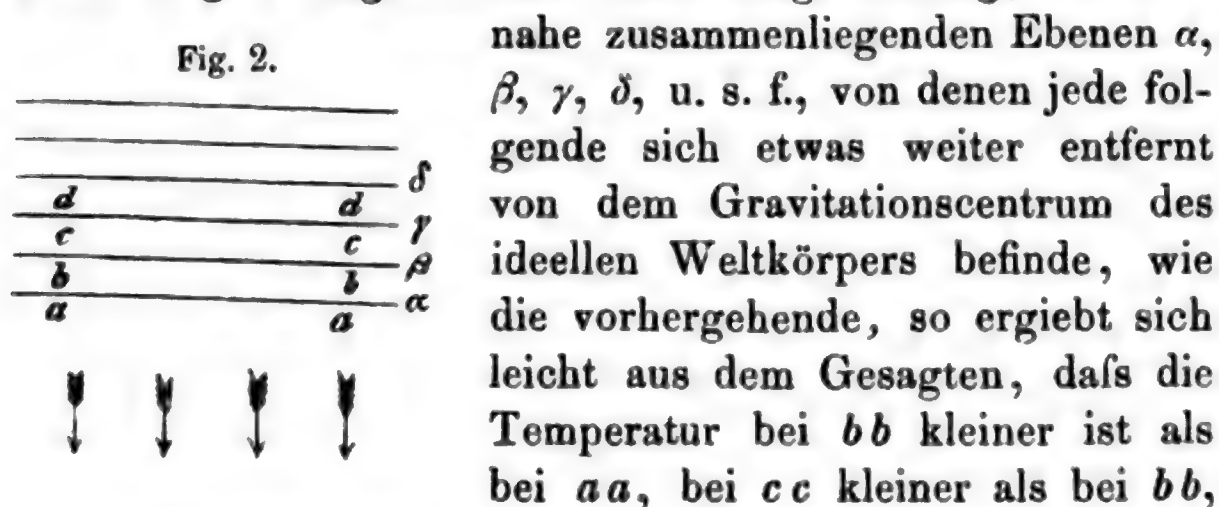
$$n \left( \frac{m u^2}{2} + m g \varepsilon \right) = n \left( \frac{m u_1^2}{2} - m g \varepsilon_1 \right),$$

also auch:

$$\frac{m u^2}{2} < \frac{m u_1^2}{2},$$

seyn.  $\frac{m u^2}{2}$  ist aber die mittlere lebendige Kraft, mit welcher die Moleküle aus der unmittelbar *über* der Ebene gelegenen Luftschicht ausgestoßen werden; es ist also auch die mittlere lebendige Kraft, welche die Moleküle dieser Luftschicht überhaupt besitzen; und ebenso stellt  $\frac{m u_1^2}{2}$  die mittlere lebendige Kraft der Moleküle der unmittelbar *unter* der Ebene befindlichen Luftschicht dar. Aus der obigen Gleichung folgt daher, daß im Zustande des vollkommenen Gleichgewichtes die mittlere lebendige Kraft der Moleküle, folglich auch die Temperatur des Gases, *oberhalb* der Ebene *kleiner* seyn muß, als *unterhalb*.

Denken wir uns jetzt, senkrecht zu der durch die Pfeile Fig. 2 angedeuteten Anziehungsrichtung, die sehr



bei  $dd$  kleiner als bei  $cc$ , u. s. f.; daß sie also *bei dem ideellen Weltkörper, im Zustande des vollkommenen Gleichgewichtes, in einem umgekehrten Verhältnisse zu der Entfernung von seinem Gravitationscentrum steht.*

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich nur auf den gasförmigen Aggregatzustand. Wenn aber die mechanische Anschauungsweise, deren Richtigkeit durch das

gesamte Verhalten der Gase so sehr bestätigt wird, gleichfalls bei der Betrachtung der flüssigen und festen Körper zu Grunde gelegt wird, wie es schon ziemlich allgemein geschieht und wie es auch namentlich Clausius thut, so darf der soeben ausgesprochene Satz auch auf diese ausgedehnt werden; denn seine Gültigkeit hängt nur von der Voraussetzung fortwährender Orts-Bewegungen der materiellen Theilchen der Körper ab.

Es könnte nun die Frage aufgeworfen werden, ob die Anziehung auch *genüge*, um die relativ *großen* Temperaturdifferenzen zu erklären, welche die Erfahrung auf dem von uns bewohnten Planeten, in verschiedenen Entfernungen von seinem Schwerpunkte, nachweist. Diese Frage kann nur durch eine Berechnung entschieden werden, bei welcher die aufgestellte Theorie zu Grunde gelegt wird.

Bei den festen und flüssigen Theilen der Erde fehlen für eine derartige Berechnung die nothwendigsten Anhaltspunkte; vor Allem fehlt dafür die Kenntniß des Verhältnisses, welches zwischen dem materiell ausgefüllten Raume und dem *freien* Bewegungsraume besteht. Bei der Atmosphäre kann man dagegen die einfache Voraussetzung machen, daß der Raum, welchen ihre materiellen Theilchen *ausfüllen*, im Vergleich zu dem *freien* Bewegungsraume verschwindend klein sey und alsdann gelangt man zu dem Resultate, daß die Temperaturdifferenz der Luft in zwei Höhen,  $h_1$  und  $h_2$ , der lebendigen Kraft entsprechen muß, welche bei dem freien Falle der Luft von der Höhe  $h_2$  bis zur Höhe  $h_1$  entstehen würde. Diese lebendige Kraft beträgt, in Arbeitseinheiten ausgedrückt,  $(h_2 - h_1)$  Meterkilogramme für jedes Kilogramm Luft, was einer Temperaturdifferenz von  $(h_2 - h_1) \frac{A}{c}$  Graden des Celsius'schen Thermometers entspricht, wenn  $A$  das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit und  $c$  die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen bezeichnen.

Sind daher die den Höhen  $h_2$  und  $h_1$  entsprechenden *absoluten* Temperaturen  $T_2$  und  $T_1$ , so ist:

$$T_1 - T_2 = \frac{A}{c} (h_2 - h_1). \quad (\text{I})$$

Für  $h_2 - h_1 = 100$  Meter;  $A = \frac{1}{424}^\circ\text{Cels.}$  und  $c = 0,16847$ , der specifischen Wärme unserer Atmosphäre bei constantem Volumen, folgt:

$$T_1 - T_2 = 1,4^\circ\text{C.}$$

als Abnahme der Temperatur der Atmosphäre bei einer Erhebung von 100 Metern.

Wir dürfen natürlich nicht erwarten, daß dieses Resultat mit der Erfahrung übereinstimme, da bei der Berechnung desselben alle neben der Anziehung noch mitwirkenden Ursachen außer Acht geblieben sind.

Da aber die erhaltene Temperaturabnahme von  $1,4^\circ\text{C.}$  auf 100 Meter größer ist, und zwar wesentlich größer als diejenige, welche die Erfahrung nachweist, so würde — wenn die hier entwickelten Ansichten sich als richtig erweisen — die neue Frage entstehen: Welches sind die Ursachen, daß diese Temperaturabnahme in der Wirklichkeit nicht so groß ist, als sie im vollständigen Gleichgewichtszustande, unter dem *alleinigen* Einflusse der Gravitation, seyn müßte?

Ich werde bei einer anderen Gelegenheit auf diese Frage zurückkommen; jetzt will ich nur noch eine aus der Gleichung (I) sich ergebende Folgerung hervorheben und daran die Mittheilung einiger Versuche knüpfen, welche ich zur Prüfung dieser Folgerung angestellt habe.

Bei einer geschlossenen Luftsäule, deren Höhe  $h$  seyn möge, wird im Allgemeinen eine Temperaturdifferenz  $t_1$  zwischen dem tiefsten und höchsten Punkte derselben bestehen. Eine Ursache dieser Differenz ist, den vorangegangenen Betrachtungen gemäß, in der Mitwirkung der Anziehung enthalten. Angenommen, der *ausschließlich* auf dieser Ursache beruhende Antheil an der Temperaturdifferenz  $t_1$  wäre gleich  $t_2$  und der Antheil aller übrigen Ursachen gleich  $t_3$ , so daß

$$t_1 = t_2 + t_3$$

seyn müßte. Anstatt  $t_1$  kann alsdann, der Gleichung (I) zu Folge, gesetzt werden  $\frac{A}{c_1} h$ , so daß

$$t_1 = \frac{A}{c_1} h + t_2$$

wird. Nehmen wir nun eine zweite, ebenfalls geschlossene Luftsäule von *anderer* Beschaffenheit, aber derselben Höhe  $h$  an, so gilt für diese, der letzten Gleichung entsprechend, die Beziehung:

$$t_2 = \frac{A}{c_2} h + t_2$$

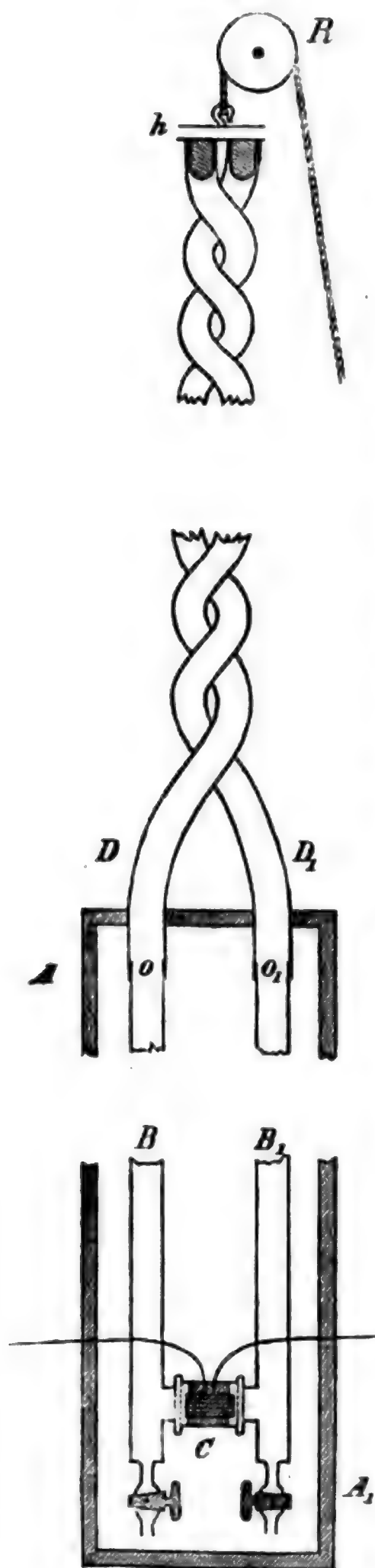
wenn wir voraussetzen, daß die Ursachen, welche bei der ersten Luftsäule die Temperaturdifferenz  $t_1$  bewirken, bei der zweiten ganz denselben Einfluß ausüben. *Unter dieser Voraussetzung* wird, wenn die beiden Luftsäulen *oben gleiche* Temperaturen besitzen, *unten die ausschließlich durch die Mitwirkung der Anziehung verursachte* Temperaturdifferenz:

$$t_1 - t_2 = A h \left( \frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2} \right) \quad (\text{II})$$

vorhanden seyn müssen.

Wenn man bedenkt, wie schwierig es ist bei zwei einigermaßen hohen Luftsäulen die äußeren Einflüsse ganz gleich zu erhalten; wenn man ferner bedenkt, daß selbst ganz gleiche äußere Umstände auf Luftsäulen von verschiedener Beschaffenheit doch ungleich einwirken, daß also hierbei die oben gemachte, der Gleichung (II) zu Grunde liegende Voraussetzung überhaupt kaum erfüllt seyn kann, so wird man zugeben, daß es unmöglich ist, durch Beobachtung die Richtigkeit der obigen Gleichung bis auf die *Größe* der Temperaturdifferenz bestätigt zu finden. Eher möglich dagegen erschien es mir, experimentell nur nachzuweisen, daß *überhaupt* eine der obigen Gleichung entsprechende Temperaturdifferenz bei zwei verschiedenartigen Luftsäulen besteht. Ich stellte daher zu diesem Zwecke die folgenden Versuche an.

Fig. 3.



Der Apparat, dessen ich mich bediente, ist in seinen Haupttheilen in Fig. 3 dargestellt.

In einem hölzernen, an seinen Außenwänden mit verzinnem Eisenblech beschlagenen Kasten  $AA_1$  befinden sich 2 Messingrohre,  $B$  und  $B_1$ , von 1,90 Meter Länge und 0,030 Meter Durchmesser, welche unten mit Hähnen versehen sind. 0,10 Meter über dem Hahne hat jede der beiden Röhren eine Oeffnung, welche durch eine luftdichte Thermosäule  $C$  geschlossen ist, so daß die in den Röhren befindlichen Gase die Lößflächen der Thermosäule berühren, ohne von einem Rohre in das andere überströmen zu können. Mit den Messingröhren  $B$  und  $B_1$  stehen oben, bei  $o$  und  $o_1$ , Gummischläuche  $D$  und  $D_1$  in Verbindung, welche außerhalb des Kastens spiralförmig umeinander gewunden sind. Diese oben mit Stopfen verschließbaren Gummischläuche können mit Hülfe eines über eine Rolle  $R$  geführten Seiles in die Höhe gezogen und niedergelassen werden. Die Höhe des höchsten Punktes,  $h$ , der Gummischläuche über der Stelle, wo sie aus dem Kasten  $AA_1$  kommen, beträgt 8,20 Meter.

Bei den Versuchen I bis V stand der mit Watte ausgefüllte und geschlossene Kasten  $AA_1$  an



der Wand eines Zimmers unter einem Fenster, durch welches die Schläuche ins Freie geleitet waren, so daß diese sich ganz im Freien befanden. Die Rolle *R* war oberhalb des Fensters am Dache des Hauses befestigt. Die Drähte der Thermosäule standen mit einem im Nebenzimmer aufgestellten Spiegel-Galvanometer in Verbindung dessen in einer Entfernung von 0,90 Meter von dem Drehpunkte der Galvanometernadel befindliche Skala, bei 0,46 Meter Länge, in 720 Theile eingetheilt ist. Die Zählung der Theilstriche geschieht von dem in der Mitte der Skala befindlichen Nullpunkte aus nach beiden Seiten hin, und bei den Messungen ist diejenige Seite, nach welcher die Ablenkung stattfand, wenn die mit dem Rohre *B*<sub>1</sub> in Verbindung stehende Löthfläche der Thermosäule die kältere war, als die negative Seite betrachtet worden.

Versuch I. Beide Röhren und die zugehörigen Schläuche waren mit atmosphärischer Luft gefüllt. Die Schläuche waren abwechselnd während 10 Minuten herabgelassen und während 10 Minuten ganz heraufgezogen, so daß die Höhe der geschlossenen Luftsäulen über der Thermosäule während des einen Zeitraumes 1,90 Meter und während des andern 10,10 Meter betrug.

Alle 5 Minuten wurde die Ablenkung der Galvanometernadel gemessen und zwar immer unmittelbar *vor* einer Veränderung in der Lage der Schläuche und 5 Min. *nach* der Veränderung. Die Veränderung selbst nahm höchstens  $\frac{1}{4}$  Minute Zeit in Anspruch.



Versuch II. Derselbe bestand in einer Wiederholung des vorherigen an einem Tage, an welchem der Himmel fortwährend gleichmäfsig bedeckt blieb, der Wind schwach war und kein Regen fiel, so daß die Schläuche keinen bedeutenden Temperaturschwankungen ausgesetzt wurden. Die Messungen ergaben folgende Resultate:

Höhe der Luftsäulen über der Thermosäule	Mittlere Ablenkung aus den beiden Messungen	Ablenkung für die größte Höhe, die- jenige für d. kleinste auf Null reducirt	Höhe der Luftsäulen über der Thermosäule	Mittlere Ablenkung aus den beiden Messungen	Ablenkung für die größte Höhe, die- jenige für d. kleinste auf Null reducirt
1,90 M.	+ 26,0	0,00	1,90 M.	+ 28,0	0,00
10,10 "	+ 27,0	+ 0,50	10,10 "	+ 30,0	+ 1,00
1,90 "	+ 27,0	0,00	1,90 "	+ 30,0	0,00
10,10 "	+ 27,0	+ 1,00	10,10 "	+ 30,5	+ 2,00
1,90 "	+ 25,0	0,00	1,90 "	+ 27,0	0,00
10,10 "	+ 25,0	— 1,00	10,10 "	+ 27,5	— 0,75
1,90 "	+ 27,0	0,00	1,90 "	+ 29,5	0,00
10,10 "	+ 27,5	— 1,25			
1,90 "	+ 30,5	0,00			
10,10 "	+ 29,0	— 0,75			
1,90 "	+ 29,0	0,00			
10,10 "	+ 31,0	+ 1,25			
1,90 "	+ 30,5	0,00			
10,10 "	+ 29,0	— 0,25			
			Mittlere Ablenkung für die größte Höhe der Luftsäulen, diejenige für die kleinste auf Null reducirt . . .		
					+ 0,175

Versuch III. Himmel fortwährend bewölkt; starker Wind, aber kein Regen. Das Rohr *B*, und der dazu gehörige Schlauch waren jetzt mit Wasserstoffgas gefüllt, das andere Rohr und der daran befestigte Schlauch dagegen mit atmosphärischer Luft. Die beiden Schläuche wurden in einer Höhe von 5 Metern über der Thermosäule so befestigt, daß nur der darüber befindliche Theil von 5,10 Metern herabgelassen werden konnte.

Höhe der Luftsäulen über der Thermosäule	Mittlere Ablenkung aus den beiden Messungen	Ablenkung für die größte Höhe, die- jenige für d. kleinste auf Null reducirt	Höhe der Luftsäulen über der Thermosäule	Mittlere Ablenkung aus den beiden Messungen	Ablenkung für die größte Höhe, die- jenige für d. kleinste auf Null reducirt
5,00 M.	+ 18,0	0,00	5,00 M.	+ 34,0	0,00
10,10 "	+ 14,5	— 5,00	10,10 "	+ 29,5	— 5,75
5,00 "	+ 21,0	0,00	5,00 "	+ 36,5	0,00
10,00 "	+ 16,5	— 5,75	10,10 "	+ 36,0	— 2,50
5,00 "	+ 23,5	0,00	5,00 "	+ 40,5	0,00
10,10 "	+ 22,5	— 4,75	10,10 "	+ 33,0	— 6,75
5,00 "	+ 31,0	0,00	5 00 "	+ 39,0	0,00
10,10 "	+ 27,0	— 4,75			
5,00 "	+ 32,5	0,00			
10,10 "	+ 25,0	— 7,50			
5,00 "	+ 32,5	0,00			
10,10 "	+ 29,5	— 4,50			
5,00 "	+ 35,5	0,00			
10,10 "	+ 28,0	— 6,75			
			Mittlere Ablenkung für die größte Höhe der Luftsäulen, diejenige für die kleinste auf Null reducirt . . .		
					— 5,40

Versuch IV. Fortsetzung des vorigen, nur wurden jetzt die Schläuche jedesmal *ganz* herabgelassen.

Höhe der Luftsäulen über der Thermosäule	Mittlere Ablenkung aus den beiden Messungen	Ablenkung für die größte Höhe, die- jenige für d. kleinste auf Null reducirt	Höhe der Luftsäulen über der Thermosäule	Mittlere Ablenkung aus den beiden Messungen	Ablenkung für die größte Höhe, die- jenige für d. kleinste auf Null reducirt
1,90 M.	+ 56,5	0,00	1,90 M.	+ 50,0	0,00
10,10 "	+ 33,0	— 22,00	10,10 "	+ 27,0	— 21,25
1,90 "	+ 53,5	0,00	1,90 "	+ 46,5	0,00
10,10 "	+ 30,0	— 22,00	10,10 "	+ 27,5	— 21,75
1,90 "	+ 50,5	0,00	1,90 "	+ 52,0	0,00
10,10 "	+ 26,0	— 23,25	10,10 "	+ 28,5	— 19,75
1,90 "	+ 48,0	0,00	1,90 "	+ 44,5	0,00
10,10 "	+ 26,5	— 19,75			
1,90 "	+ 44,5	0,00			
10,10 "	+ 30,5	— 17,00			
1,90 "	+ 50,5	0,00			
10,10 "	+ 28,0	— 19,25			
1,90 "	+ 44,0	0,00			
10,10 "	+ 26,5	— 20,50			
			Mittlere Ablenkung für die größte Höhe der Luftsäulen, diejenige für die kleinste auf Null reducirt . . .		
					— 20,65



Versuch V. Fortsetzung des vorigen. Das Seil, mit welchem die Schläuche heraufgezogen und herabgelassen wurden, war aber hierbei in einer Höhe von 6,30 Metern über der Thermosäule an die Schläuche befestigt, so daß bei aufgezogenen Schläuchen die Höhe der Luftsäulen über der Thermosäule 6,30 Meter und bei herabgelassenen 1,90 Meter betrug.

Höhe der Luftsäulen über der Thermosäule	Mittlere Ablenkung aus den beiden Messungen	Ablenkung für die größte Höhe, die- jenige für d. kleinste auf Null reducirt	Höhe der Luftsäulen über der Thermosäule	Mittlere Ablenkung aus den beiden Messungen	Ablenkung für die größte Höhe, die- jenige für d. kleinste auf Null reducirt
1,90 M.	+ 44,0	0,00	1,90 M.	+ 49,5	0,00
6,30 „	+ 30,5	— 15,25	6,30 „	+ 39,5	— 10,25
1,90 „	+ 47,5	0,00	1,90 „	+ 50,0	0,00
6,30 „	+ 31,5	— 15,50			
1,90 „	+ 46,5	0,00			
6,30 „	+ 35,5	— 10,50			
1,90 „	+ 45,5	0,00			
6,30 „	+ 32,0	— 14,00			
1,90 „	+ 46,5	0,00			
6,30 „	+ 32,5	— 15,50			
			Mittlere Ablenkung für die größte Höhe der Luftsäulen, diejenige für die kleinste auf Null reducirt . . .		
					— 13,50

Versuch VI. Bei diesem Versuche war das Rohr *B*, und der dazu gehörige Schlauch, wie bei dem vorigen, mit Wasserstoff, das Rohr *B* und der damit zusammenhängende Schlauch mit atmosphärischer Luft gefüllt. Der Holzkasten *AA*, lag auf dem Fußboden, und die übereinander gewundenen Schläuche wurden *innerhalb* des geschlossenen Zimmers abwechselnd bis an die Decke desselben heraufgezogen und wieder herabgelassen, so daß die Luftsäulen über der Thermosäule abwechselnd 3,80 Meter und 0,00 Meter hoch waren. Zehn Minuten nach jeder Veränderung in der Lage der Schläuche wurde die Ablenkung am Galvanometer und die Temperatur des Zimmers gemessen; letzteres an einem Thermometer, welches an dem oberen Theile der Schläuche befestigt war, so daß dasselbe die Zimmertemperatur in einer Höhe von 3 Metern ergab, wenn die Schläuche aufgezogen, und diejenige am Fußboden, wenn die Schläuche herabgelassen waren. Das Resultat der Messungen ist in der folgenden Zusammenstellung enthalten:

Höhe d. Luftsäulen über der Thermosäule	Ablenkung	Ablenkung für die größte Höhe, die- jenige für d. kleinste auf Null reducirt	Zimmer- Temperatur	
			unten	oben
0,00 M.	+ 43	0,0	17,3	
3,80 "	+ 38	— 3,0		17,9
0,00 "	+ 39	0,0	17,2	
3,80 "	+ 36	— 4,0		18,0
0,00 "	+ 41	0,0	17,4	
3,80 "	+ 37	— 5,5		18,0
0,00 "	+ 44	0,0	17,0	
3,80 "	+ 38	— 7,5		18,1
0,00 "	+ 47	0,0	16,9	
3,80 "	+ 40	— 6,5		18,3
0,00 "	+ 46	0,0	17,0	
3,80 "	+ 41	— 5,0		18,8
0,00 "	+ 46	0,0	17,1	
3,80 "	+ 37	— 8,0		18,7
0,00 "	+ 44	0,0	17,3	
3,80 "	+ 41	— 3,5		18,4
0,00 "	+ 45	0,0	17,0	
3,80 "	+ 45	— 3,0		18,3
0,00 "	+ 51	0,0	17,0	
3,80 "	+ 41	— 8,5		18,4
0,00 "	+ 48	0,0	17,0	
Im Mittel:		— 5,45	17,1°	18,3°
		für die Höhe 3,80 Meter der Luft- säulen	Celsius	

Versuch VII. Füllung der Röhren und Schläuche, sowie Lage des Kastens  $AA_1$  wie bei VI. Die Schläuche wurden aber nicht aufgezogen und niedergelassen, sondern sie blieben schneckenförmig zusammengerollt auf dem Boden liegen, von einem Brette bedeckt, welches abwechselnd während fünf Minuten mit einem Gewichte von 100 Kilogramm belastet und während fünf Minuten nicht belastet war, so daß die in den Schläuchen enthaltenen Gase abwechselnd fünf Minuten lang unter einem stärkeren und fünf Minuten lang unter einem schwächeren Drucke standen. Unmittelbar vor einer jeden Veränderung des Druckes wurde die Ablenkung am Galvanometer beobachtet.

Die Schläuche waren:	Ablenkung	Ablenkung für den größeren Druck, diejenige für den kleineren auf Null reducirt
nicht belastet	+ 51	0,0
belastet	+ 51	— 1,0
nicht belastet	+ 53	0,0
belastet	+ 53	0,0
nicht belastet	+ 53	0,0
belastet	+ 54	+ 1,0
nicht belastet	+ 53	0,0
belastet	+ 56	+ 1,5
nicht belastet	+ 56	0,0
belastet	+ 54	— 0,5
nicht belastet	+ 53	0,0
belastet	+ 54	0,0
nicht belastet	+ 55	0,0
belastet	+ 53	— 1,5
nicht belastet	+ 54	0,0
belastet	+ 54	+ 1,0
nicht belastet	+ 52	0,0
belastet	+ 53	0,0
nicht belastet	+ 54	0,0
belastet	+ 52	— 0,5
nicht belastet	+ 51	0,0
Mittlere Ablenkung für d. größeren Druck, diejenige für den kleineren auf Null reducirt . . . . .		0,0

Betrachten wir nun zunächst die Versuche III, IV und V, bei welchen der eine Schlauch mit Wasserstoff und der andere mit atmosphärischer Luft gefüllt war.

Bei allen drei Versuchen ergaben sich Temperaturdifferenzen für die größte Höhe der Luftsäulen, welche der Gleichung (II) zu entsprechen, also von dem Einflusse der Anziehung herzurühren scheinen. Die Differenzen sind aber so gering, daß es wohl einer sorgfältigen Erwägung aller übrigen Umstände bedarf, welche möglicherweise bei der Entstehung derselben haben mitwirken können.

Durch welche andere Ursachen konnten nun denkbarerweise die Differenzen entstehen?

Erstens dadurch, daß bei dem Heraufziehen der Schläuche das Verhältniß der ungleichen äußeren Umstände, welche bewirkt haben, daß bei jeder einzelnen Messung ein positiver Ausschlag der Galvanometernadel stattfand, verändert wurde. Eine derartige Veränderung hätte aber ebensowohl hervortreten müssen, als beide Schläuche nur mit atmosphärischer Luft gefüllt waren; die Versuche I und II, bei welchen dies der Fall war, hätten demnach eine mittlere negative Ablenkung von einiger Bedeutung für die größte Höhe der Luftsäulen ergeben müssen. In der That zeigten sie aber nur eine äußerst geringe mittlere Ablenkung und zwar eine *positive*. Die *negativen* Ablenkungen, welche sich bei den Versuchen III, IV und V ergaben, können daher nicht auf solche Veränderungen der äußeren Umstände zurückgeführt werden.

Zweitens konnten die negativen Ablenkungen entstanden seyn durch Druckveränderungen, welche ohne Zweifel bei dem Heraufziehen und Herablassen der Schläuche stattfanden; Druckveränderungen, die bei *gleichen* Gasen zwar gleiche, bei *ungleichen* dagegen ungleiche Temperaturveränderungen an den Löthflächen der Thermo- säule hervorrufen mußten. Es darf aber wohl angenommen werden, daß die Differenzen, welche in dieser Weise ent-

standen, nur wenige Augenblicke bestehen blieben. Der Versuch VII beweist die Richtigkeit dieser Annahme, denn die Druckänderungen, welche dabei stattfanden, waren jedenfalls viel größer, als die durch das Heraufziehen und Herablassen der Schläuche bewirkten, und trotzdem ergab sich für die fünf Minuten nach jeder Veränderung vorgenommenen Messungen im Durchschnitte *keine* Ablenkung der Galvanometernadel.

Drittens endlich konnten die Temperaturdifferenzen, welche sich bei den Versuchen III, IV und V für die größte Höhe der beiden Luftsäulen ergaben, dadurch entstanden seyn, daß die Schläuche bei dem Heraufziehen in *kältere* Luftschichten kamen, und daß alsdann die dadurch entstehenden Veränderungen, in Folge der größeren Wärmeleitungsfähigkeit oder in Folge der größeren Beweglichkeit des Wasserstoffgases, auf die Seite der Thermosäule, welche mit diesem Gase in Berührung stand, am stärksten einwirkten. Es ist gar keine Frage, daß dieser Umstand nicht ohne Einfluß blieb. Daß aber der Einfluß nur ein untergeordneter gewesen seyn konnte, beweist der Versuch VI, bei welchem die Schläuche durch das Heraufziehen in wesentlich *wärmere* Luftschichten kamen, und wo *trotzdem* eine *negative* mittlere Ablenkung der Galvanometernadel für die größte Höhe der Luftsäulen sich ergeben hat.

Mir scheint hiernach das Vorhandenseyn einer der Gleichung II entsprechenden, also nur durch die Mitwirkung der Anziehung der Erde verursachten Temperaturdifferenz nachgewiesen zu seyn.

Auch der Umstand spricht hierfür, daß die Temperaturdifferenz sich in den Versuchen III und V, wo nur *Theile* der beiden Schläuche in die Höhe gezogen wurden, *kleiner* zeigte, als in dem Versuche IV, wo dieselben *ganz* aufgezogen waren; denn nach der Gleichung (II) muß die Temperaturdifferenz um so größer seyn, je größer der Unterschied in der Höhe der Luftsäulen ist.



Der Grund, weshalb sich dieses Verhältniß nicht ebenfalls bei den Versuchen III und V zeigte, bei welchen sich, in dem ersten für eine Höhendifferenz von 5,10 Metern nur eine mittlere Ablenkung von  $- 5,40$ , in dem andern dagegen für die *kleinere* Höhendifferenz von 4,40 Metern die *größere* Ablenkung von  $- 13,50$  ergab, ist leicht zu erkennen. In dem Versuche III betrug die *kleinste* Höhe der Luftsäulen über der Thermosäule noch 5 Meter, in dem andern Versuche (V) dagegen nur 1,90 Meter; die Ursache der Temperaturdifferenz wurde also in dem ersten Falle in einer größeren Entfernung von der Thermosäule hervorgerufen, als in dem zweiten; ihre Wirkung mußte daher durch den ausgleichenden Einfluß der umgebenden Luft auch in stärkerem Grade abgeschwächt werden.

Was nun schließlich die *Größe* der erhaltenen Temperaturdifferenzen betrifft, so ergeben sich dieselben auch nicht annähernd so groß, als sie unter den ideellen Verhältnissen, welche der Gleichung (II) zu Grunde liegen, seyn müßten. So würde beispielsweise nach dieser Gleichung bei dem Versuche IV eine Temperaturdifferenz von nahezu  $0,1^{\circ}$  C. haben entstehen müssen, während die gefundene mittlere Ablenkung von 20,65 Theilstrichen der Galvanometerskala nur einer Temperaturdifferenz von ungefähr  $0,002^{\circ}$  C. entspricht.

---

**IV. Ueber Tropfen an festen Körpern insbesondere an Cylindern;  
von Dr. Kurd Laswitz in Breslau.**

---

**I.**

Differentialgleichung und Volumen von Tropfen.

Die von Laplace <sup>1)</sup>, Gaußs <sup>2)</sup> und Poisson <sup>3)</sup> aufgebaute mathematische Theorie der Capillarität ist, zu meist von Poisson selbst, zur Auflösung einer großen Anzahl von Aufgaben über das Gleichgewicht von Flüssigkeiten und festen Körpern benutzt worden und hat im Allgemeinen eine außerordentliche Uebereinstimmung der Rechnung mit der Erfahrung ergeben <sup>4)</sup>. Aus diesem Grunde soll, obwohl die physikalischen Hypothesen Poissons der modernen Anschauung kaum genügen können, die Anwendung jener Theorie im Nachstehenden auf einen weiteren Specialfall ausgedehnt werden, wobei es vorläufig dahingestellt bleiben muß, ob das Experiment auch hier die Theorie bestätigt. Das unbekannte Gesetz der Molekular-Wirkung tritt nur in Form von Constanten in die resultirenden Gleichungen, welche doch erst *a posteriori* bestimmt werden können. Die Berechtigung der Untersuchung beruht auf dem wohl zweifellosen Satze, daß die Wirkung des Capillardrucks senkrecht ist zur Oberfläche und proportional der Summe der reciproken Krümmungsradien der Hauptschnitte,  $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ , ein Ausdruck, wel-

1) *Sur l'action capillaire, Supplément au X livre du traité de mécanique céleste*; und *Supplément à la théorie de l'action capillaire*. Beide Abhandlungen in *traité de mécanique céleste*, T. IV.

2) *Principia generalia theoriae fluidorum in statu aequilibrii*.

3) *Nouvelle théorie de l'action capillaire*. Paris 1831. Vergleiche ferner: Paul du Bois-Reymond „*De aequilibrio fluidorum*“, Dissertatio inaug. Berol. 1859.

4) Ausgedehnte Beobachtungen rühren her von Gay-Lussac, Desains, Bède, Brunner, Hagen, Frankenheim, Quincke u. A.

cher in der Kürze mit *Krümmung* der Oberfläche bezeichnet werden soll <sup>1)</sup>).

Es soll in der Folge der Gleichgewichtszustand solcher Flüssigkeitsmengen untersucht werden, welche sich auf der unteren (dem Erd-Mittelpunkte zugekehrten) Seite fester Körper hängend befinden und deren Oberfläche eine Rotationsfläche darstellt. Jede derartige Flüssigkeitsmasse soll im Allgemeinen den Namen *Tropfen* führen.

Unter der Voraussetzung, daß der feste Körper, an welchem der Tropfen hängt, in seiner Oberfläche als vollständig glatt und homogen und in seinem Verhalten gegen die, natürlich adhäreirende, Flüssigkeit als gleichartig angesehen werden kann, wird die Oberfläche des Tropfens dann eine Rotationsoberfläche darstellen, wenn die Oberfläche des festen Körpers selbst eine solche ist und ihre Rotationsaxe mit der Richtung der Schwere zusammenfällt.

Nehmen wir rechtwinklige Raumcoordinaten und die *positive* Richtung der Z-Axe der der Schwere entgegengesetzt. Der Normaldruck ( $N$ ) auf die Einheit der Oberfläche ist in jedem Punkte gleich der algebraischen Summe aus dem Capillardrucke und dem hydrostatischen Drucke, d. h. dem Gewicht der über jenem Punkte ruhenden Flüssigkeitssäule. Der Luftdruck kann als constant vernachlässigt werden. Bezeichnet  $a^2$  die Capillaritätsconstante <sup>2)</sup>,  $s$  das specifische Gewicht der Flüssigkeit,  $\delta$  die

1) Das von Poisson zu Grunde gelegte Gesetz leistet daher die erforderliche Uebereinstimmung nur innerhalb gewisser Gränzen; dieselben überschreitet Poisson z. B., wo er aus seinen Annahmen den Einfluß der Temperatur auf die capillare Steighöhe ableiten will (*Nouvelle théorie* p. 106). Vergl. hierüber C. Brunner (Sohn), Untersuchungen über die Cohäsion der Flüssigkeiten, Pogg. Ann. Bd. LXX. Aus diesem Grunde ist der Einfluß der Temperatur auf die capillaren Erscheinungen hier nirgends in Betracht gezogen worden.

2) Poisson führt in der *Nouvelle théorie* eine Capillaritätsconstante  $a^2$  ein, welche den doppelten Werth hat als hier, wo die Bezeichnungsweise von Beer (Einleitung in die math. Theorie der Elasticität und Capillarität. Herausg. von Giesen. Leipzig 1869, S. 115) gebraucht ist. Die ebenfalls häufig übliche Capillaritätsconstante  $\alpha$  ist gleichbedeutend mit  $a^2 s$  hier und mit  $\frac{1}{2} a^2 s$  bei Poisson. Vergleiche Wuellner, Lehrb. d. Experimentalphysik, Leipzig 1870, 1. Bd., S. 264

Entfernung des Punktes der Oberfläche von dem festen Körper in der Richtung der Verticalen, also die Länge der zu tragenden Flüssigkeitssäule, so ist der Normaldruck

$$N = a^2 s \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - \delta s.$$

So lange dieser Normaldruck nach dem festen Körper zu wirkt, also  $N$  positiv, haftet die Flüssigkeit am Körper. Wenn  $N$  gleich Null wird, so tritt labiles Gleichgewicht ein, Capillar- und Schwerkraft heben sich auf und der Tropfen befindet sich *im Moment des Zerreißens*. Dies ist der von uns besonders zu behandelnde Fall. Der Tropfen zerreißt, wenn die Schwere überwiegt und  $N$  negativ wird.

Wir führen nun cylindrische Coordinaten  $z$  und  $t = \sqrt{x^2 + y^2}$  ein und verlegen den Coordinaten-Anfangspunkt in den *tiefsten* Punkt des Tropfens, der in der Rotationsaxe liegen wird. Wir brauchen alsdann nur die Meridiancurve des Tropfens und des festen Körpers zu betrachten. Die Gleichung der Meridiancurve des Rotationskörpers sey  $z_1 = \varphi(t)$ , so ist für einen Punkt der Tropfenoberfläche  $(z, t)$

$$\delta = z_1 - z = \varphi(t) - z,$$

demnach die Bedingung des Gleichgewichtes nach Vorigem:

$$a^2 \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - (\varphi(t) - z) = c,$$

wenn  $c$  eine stets positive GröÙe bezeichnet, die im Falle des labilen Gleichgewichtes zu Null wird.

Bedeutet  $\gamma$  die *Krümmung der Meridiancurve* im tiefsten Punkte, so erhält man für  $z = 0, t = 0$ :

$$2 a^2 \gamma = \varphi(0) + c,$$

wobei  $\varphi(0) = h_0 = 2 a^2 \gamma - c$  die Entfernung des tiefsten Tropfenpunktes von dem vertical über ihm liegenden Punkte des festen Körpers angiebt. Wird das Gleichgewicht labil, so verschwindet  $c$  und es wird die verticale Entfernung des tiefsten Tropfenpunktes vom Körper, welche

wir die *Länge* des Tropfens nennen wollen, *bei einem zerreisenden Tropfen*

$$h_0 = 2a^2 \gamma = q(o).$$

Diese Länge ist vorläufig nicht bekannt.

Die Differentialgleichung eines an einem Rotationskörper hängenden Tropfens lautet nunmehr, wenn man die Krümmung durch ihre Ausdrücke in Differentialquotienten ersetzt:

$$\frac{a^2 \frac{d^2 z}{dt^2}}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\frac{a^2}{t} \frac{dz}{dt}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}} = 2a^2 \gamma - q(o) + q(t) - z \quad (1).$$

Für den Rand, mit welchem die freie Oberfläche der Flüssigkeit an den festen Körper gränzt, gilt ferner die Gleichung <sup>1)</sup>

$$\cos i = \text{Const.},$$

wobei  $i$  den Winkel zwischen den Normalen, auf der Oberfläche der Flüssigkeit und des festen Körpers nach Außen errichtet, bezeichnet (den Contingenz-Winkel).

Das Vorzeichen der Wurzel bestimmt sich aus der Beziehung

$$\sin \vartheta = \frac{\frac{dz}{dt}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}},$$

wenn man unter  $\vartheta$  den Winkel versteht, welchen die auf der Meridiancurve nach außen errichtete Normale mit der negativen Richtung der  $z$  bildet. Beschränken wir uns wegen der Symmetrie der Curve zur  $z$ -Axe auf den rechts von derselben liegenden Theil, so bleibt hier unseren Annahmen nach stets  $0 < \vartheta < \pi$ , also  $\sin \vartheta$  stets positiv. Demnach ist der Wurzel hier stets dasselbe Zeichen zu geben, wie  $\frac{dz}{dt}$ . Wir behandeln übrigens hier nur Tropfen, bei denen jedes  $z$  für jedes  $t$  nur *einen* Werth besitzt. Der Winkel, welchen die Oberfläche des festen Körpers

1) Gauß und Poisson a. a. O. — Beer, a. a. O. S. 118.



an der Gränze der Oberfläche der Flüssigkeit mit der Horizontalebene bildet, heiße der Randwinkel ( $\omega$ ); die Summe aus Contingenzwinkel und Randwinkel  $\omega + i$  ist demnach derjenige Winkel, welchen die Oberfläche der Flüssigkeit mit der Horizontalebene bildet. Für diesen Rand, d. h. den Parallelkreis, in welchem Flüssigkeits- und Körperoberfläche sich schneiden, wird demnach  $\angle i = \omega + i$ ; ferner seyen  $z = h$  und  $t = R$  die entsprechenden Coordinaten des Randes. Ist  $z = f(a, \gamma, t)$  die (vorläufig noch unbekannte) Integralgleichung der Tropfenoberfläche, wobei  $a$  und  $\gamma$  constante Parameter sind, so gilt also für den Rand

$$h = f(a, \gamma, R) \quad (2).$$

und durch Differentiation der Integralgleichung

$$\text{tang } (\omega + i) = f'(a, \gamma, R); \quad (3)$$

ferner aus der gegebenen Gleichung des festen Körpers

$$h = q(R) \text{ und } \text{tang } \omega = q'(R). \quad (4-5)$$

Diese vier Gleichungen, deren Herstellung unsere Aufgabe ist, genügen zur Lösung des Problems, in welchem nur die vier Unbekannten

$$\gamma, h, R, \omega$$

vorkommen, sobald *labiles* Gleichgewicht besteht. Die Gleichung des festen Körpers enthält nämlich noch eine unbestimmte Constante  $h_0 = 2a^2\gamma - c = q(0)$ ; beim zerreisenden Tropfen wird  $c = 0$ ,  $h_0 = 2a^2\gamma = q(0)$  und dadurch diese Unbekannte bestimmt. Ein solcher maximaler Tropfen besitzt natürlich auch ein bestimmtes Volumen ( $T_{\max}$ ), das wir sogleich berechnen werden.

Ist dagegen nicht *labiles* Gleichgewicht vorhanden, so bedarf es noch der Bestimmung von  $c$ . Diese kann nur durch eine neue Angabe ermöglicht werden, es muß also noch eine der vier Größen  $\gamma, h, R, \omega$ , oder, was das Natürlichere ist, das *Gewicht* (resp. Volumen  $T$ ) der am festen Körper hängenden Flüssigkeitsmenge gegeben seyn. Wir stellen nunmehr den Zusammenhang zwischen dem Tropfen-Volumen ( $T$ ) und den übrigen Bestimmungsstücken her.

Das Volumen eines Rotationskörpers zwischen zwei in der Höhe  $z_0$  und  $z$  gelegten Horizontalebene ist gegeben durch das Integral

$$\pi \int_{z_0}^z t^2 dz \text{ oder } \pi \left[ z t^2 \right]_{z_0}^z - 2\pi \int_{t_0}^t z t dt.$$

Demnach ist das Volumen des Tropfens vom tiefsten Punkte bis zum Rande:

$$T = \pi \int_0^h t^2 dz - S,$$

wenn  $S$  das mit eingeschlossene Segment des festen Körpers bezeichnet, welches seinerseits ist

$$S = \pi \int_{h_0}^h t^2 dz = R^2 \pi h - 2\pi \int_0^R \varphi(t) t dt.$$

Multipliziert man nun beide Seiten der Gleichung (1) mit  $t dt$  und integriert rechts und links, so wird mit Hülfe einer partiellen Integration

$$\begin{aligned} a^2 t \frac{dz}{dt} \sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2} &= (2a^2 \gamma - \varphi(0)) \frac{t^2}{2} + \int_0^t \varphi(t) t dt - \frac{1}{2} z t^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_0^z t^2 dz. \quad (6) \end{aligned}$$

Die Integrationsconstante verschwindet, wenn man von  $z = 0, t = 0$  bis  $z, t$  integriert. Mit Berücksichtigung der früheren Gleichungen ergibt dies nunmehr für  $z = h, t = R$  als Volumen des Tropfens:

$$\begin{aligned} T &= R^2 \pi h + 2a^2 \pi R \sin(\omega + i) - (2a^2 \gamma - h_0) R^2 \pi \\ &\quad - 2\pi \int_0^R \varphi(t) t dt - S, \end{aligned}$$

das ist

$$T = 2a^2 \pi R \sin(\omega + i) - (2a^2 \gamma - h_0) R^2 \pi. \quad (7)$$

Dies ist die zu (2 bis 6) tretende 5. Gleichung, womit

nun alle fraglichen Gröſsen bestimmt sind. Im labilen Gleichgewicht wird  $h_0 = 2a^2\gamma$ , d. h.

*Das Volumen eines an einem beliebigen Rotationskörper hängenden im Zerreiſen begriffenen Tropfens ist gegeben durch*

$$T_0 = 2a^2 R \pi \sin(\omega + i).$$

## II.

Tropfen an verticalen geraden Kreiscylindern.

Wir beschränken uns nunmehr auf zwei Fälle:

1) *Der Tropfen hänge am untern Ende eines massiven verticalen geraden Kreiscylinders.* Ein specieller Fall hiervon ist ein Tropfen an einer horizontalen Ebene.

Derartige Tropfen sollen *kreisförmige* heißen.

An Stelle der Gleichung des festen Körpers tritt hier die Beziehung  $t_1 = R = \text{Const.}$ , wobei Const. der gegebene Cylinderradius ist. Ferner ist  $z_1 = \eta(t) = \eta(0)$ , daher die Gleichung des Tropfens (aus I, 1):

$$\frac{\frac{d^2 z}{dt^2}}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\frac{1}{t} \frac{dz}{dt}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}} = 2\gamma - \frac{z}{a^2}. \quad (1)$$

2) *Der Tropfen sey in einer Richtung unendlich ausgedehnt;* er hänge z. B. an einer unendlich langen horizontalen Platte von gegebener Breite. Die Oberfläche ist dann als Rotationsoberfläche anzusehen, deren Axe in unendlicher Entfernung liegt. Mit hinreichender Genauigkeit werden unter diesem Gesichtspunkte auch diejenigen Tropfen zu behandeln seyn, welche an der Wand cylindrischer Röhren hängen, deren Durchmesser im Lichten von bedeutender Gröſse ist. Aus diesem Grunde sollen derartige Tropfen kurz als *ringförmige* bezeichnet werden.

Ist  $\beta$  die Krümmung der Meridiancurve im tiefsten Punkte des Tropfens, so erhält man ganz analog wie oben, jenen Punkt als Ursprung der Coordinaten gewählt, die Differentialgleichung der Meridiancurve wegen  $R_2 = \infty$ :

$$\frac{\frac{d^2 z}{dt^2}}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} = \beta - \frac{z}{a^2}. \quad (2)$$

In beiden Fällen werden der Mantel des Cylinders und seine ebene horizontale Basis in Wirklichkeit niemals eine mathematische Ecke bilden, sondern durch ein krummes Rotationsflächenstück verbunden seyn, dessen Meridiancurve einen sehr kleinen Krümmungsradius besitzt. Da jedoch dieser Krümmungsradius, so klein er auch sey, schon der Constitution der natürlichen Körper nach, immer noch als unendlich groß angenommen werden darf gegen den Radius der Wirkungssphäre der Molekularkräfte, auf deren Annahme die Entwicklung der gebrauchten Gleichungen beruht, so gelten letztere auch für die Kante. Es mag der Ausdruck *Kante* nunmehr kurzweg für das verbindende Rotationsflächenstück gebraucht werden.

Nach den oben angegebenen Bedeutungen des Contingenzwinkels  $i$  und des Randwinkels  $\omega$  gelten nunmehr für den Rand die Gleichungen:

$$\sin(\omega + i) = \frac{\frac{dz}{dt}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}} \text{ und } \cos(\omega + i) = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}}, \quad t = R.$$

Im Speciellen gehen dieselben über, wenn der Tropfen den Mantel des Cylinders berührt, für  $\omega = \frac{\pi}{2}$  in

$$\sin(\omega + i) = \cos i \text{ und } \cos(\omega + i) = -\sin i;$$

und wenn der Tropfen nur an der Basis hängt, für  $\omega = 0$  in:

$$\sin(\omega + i) = \sin i, \quad \cos(\omega + i) = \cos i.$$

Der Contingenzwinkel  $i$  ist, wie gesagt, constant für dieselbe Flüssigkeit und denselben festen Körper; der Winkel  $\omega$  dagegen sehr schnell veränderlich auf dem schmalen Flächenstück, welches den Uebergang zwischen Basis und Mantel des Cylinders bildet (*Kante*). Zugleich ist dieser Winkel unbekannt; denn wenn nur die Krümmung der Kante scharf genug gewählt wird, darf man

ohne Fehler den Radius der Basis und jedes Punktes der Kante gleich dem Radius des Cylinders  $R$  annehmen, so daß zu demselben  $R$  jeder Werth von  $\omega$  zwischen 0 und  $\frac{\pi}{2}$  gehören kann. Da über den Verlauf der Krümmung der Kante nichts bekannt ist, wird daher der Randwinkel  $\omega$  erst aus der Gleichung für die Oberfläche des Tropfens gefunden werden können, indem man  $t = R$  setzt. An Stelle der Gleichungen 4 und 5 in (I) traten nämlich hier die Gleichungen  $R = \text{const.}$  (der gegebene Cylinderradius) und, im Falle der Tropfen am Mantel des Cylinders hängt,  $\angle \omega = \frac{\pi}{2}$ ; falls aber die Flüssigkeit an der Kante abschneidet:

$$h = h_0 = 2 a^2 \gamma - c,$$

oder, im 2. Falle,  $h = h_0 = a^2 \beta - c.$

Wenn der Tropfen zerreißt, wird  $c = 0$ ,  $h = h_0 = 2 a^2 \gamma$  oder  $a^2 \beta$ . Hierdurch ist die *Länge eines Tropfens gegeben, welche derselbe höchstens erreichen kann*, oder in anderen Worten: *Das Product aus der Länge eines im Zerreißen begriffenen Tropfens und seinem Krümmungsradius im tiefsten Punkte hat für jede Flüssigkeit einen constanten Werth.* Dieser Werth ist bei einem kreisförmigen Tropfen  $2 a^2$ , bei einem ringförmigen  $a^2$ , was sich auch dahin aussprechen läßt: *Wenn ein kreisförmiger Tropfen und ein ringförmiger dieselbe Krümmung der Meridiancurve im tiefsten Punkte besitzen, so hat ersterer im Falle des Zerreißens die doppelte Länge als letzterer.*

Dieser Satz hat sein Analogon in dem Verhältniß der Steighöhe von Flüssigkeiten in Capillarröhren zu der zwischen parallelen Platten. Ist der Durchmesser der Capillarröhren gleich der Distanz der Platten und beide so klein, daß die Meridiancurve als Halbkreis aufzufassen ist, so tritt der erwähnte Satz in Anwendung.

Da die rechte Seite der Gleichung (1) oder (2) stets positiv bleiben muß (denn  $z = h = 2 a^2 \gamma$  ist der äußerste Fall), so kann man die Bedingung der Existenz eines Trop-



fens auch dahin aussprechen, daß man sagt, *die Krümmung desselben dürfe nie gleich Null werden*. Demnach ergibt sich zunächst, daß, wenn die Krümmung der Oberfläche in einem Punkte positiv ist, sie überall positiv sein muß. Denn da nach der Natur der Aufgabe die Krümmung der Oberfläche eine stetige sein muß, so könnte sie nur durch den Uebergang durch Null an irgend einem Punkte negativ werden. In jedem solchen Punkte ohne Krümmung tritt aber der Grenzfall des Gleichgewichts ein, d. h. der Fall, in welchem der Tropfen physikalisch zerreißt.

*Für ringförmige Tropfen und Wulste fällt die Krümmung der Oberfläche mit der der Meridiancurve zusammen; es ergibt sich somit, daß ihre Oberfläche dem festen Körper entweder stets die concave oder stets die convexe Seite zukehren muß.*

Das Volumen eines kreisförmigen Tropfens ist nach I, 7, indem man jetzt  $h_0 = h$  setzt,

$$T = 2a^2 R \pi \sin(\omega + i) - (2a^2 \gamma - h) R^2 \pi. \quad (3.)$$

Denn die Dimensionen der Kante sind offenbar gegen  $h$  und  $R$  zu vernachlässigen; die nahezu unendlich große Krümmung der Meridiancurve des festen Körpers an der Kante tritt nur in der Veränderlichkeit von  $\omega$  auf. Das Volumen des maximalen Tropfens ist

$$T_{\text{max}} = 2a^2 R \pi \sin(\omega + i).$$

Verlangt man, daß ein solcher Tropfen zugleich einen bestimmten Randwinkel  $\omega$  besitze, so ist dies im Allgemeinen nicht möglich, giebt man jedoch für  $\omega$  den speciellen Werth *Null*, d. h. hängt der Tropfen nur an der horizontalen Basis, so wird dadurch der Radius des Tropfens, welcher jetzt nicht mehr gleich dem des Cylinders  $R$  zu sein braucht, unbestimmt — er sei gleich  $r$ ; man hat dann zur Bestimmung von  $h$ ,  $p$ ,  $r$  und  $t$  die vier Gleichungen:

$$h = 2a^2 \gamma = f(a, \gamma, r), \quad \operatorname{tg} i = f'(a, \gamma, r)$$

und  $T = 2a^2 r \pi \sin i$ .

Hieraus folgt: *Bei jedem Tropfen, welcher auf der untern Seite einer horizontalen Ebene hängt, haben Länge,*

*Radius, Volumen und Krümmung im tiefsten Punkte für jede Flüssigkeit constante Werthe, im Augenblicke, wo der Tropfen zerreißt.*

Setzt man den Contingenzwinkel  $i$  gleich Null, indem man sich der Einfachheit wegen den ganzen Cylinder mit einer unendlich dünnen Flüssigkeitsschicht benetzt denkt, so erhält man für einen Tropfen von maximaler Länge:

$$T_{\infty} = 2 a^2 R \pi \sin \omega$$

und für einen den Mantel des Cylinders berührenden Tropfens ( $\omega = \frac{\pi}{2}$ )

$$T_{90} = 2 a^2 R \pi - (2 a^2 \gamma - h) R^2 \pi.$$

Es erhellt aus diesen Gleichungen, daß für das Volumen hängender Tropfen in Bezug auf ihr Verhältniß zum Radius so einfache Beziehungen nicht bestehen, wie die Proportionalität zwischen dem Radius der Capillarröhren und der gehobenen Flüssigkeitsmenge. Vielmehr tritt hier der Randwinkel  $\omega$  auf, und man hat den Satz: *Das Volumen hängender Tropfen von maximaler Länge ist proportional dem Producte aus ihrem Radius und dem Sinus des Randwinkels.*

Man sieht zugleich, daß immer das Volumen eines hängenden Tropfens kleiner ist, als das von einer Capillarröhre von gleichem Radius gehobene Flüssigkeits-Volumen.

Wenn jedoch der Radius des Cylinders sehr klein ist, so kann trotzdem ein verhältnißmäßig bedeutendes Volumen getragen werden, indem sich die Flüssigkeit am Cylinder hinaufzieht. Alsdann wird in Formel (4) das zweite Glied, welches  $R^2$  enthält, im Verhältniß zu dem ersten  $R$  linear enthaltenden Gliede sehr klein werden und ohne erheblichen Fehler vernachlässigt werden können. Ebenso wird das von dem Volumen  $T_{90}$  noch abzuziehende Volumen des benetzten Cylinders, welches stets kleiner als  $2 a^2 \gamma R^2 \pi$  seyn muß, zu vernachlässigen seyn. Nunmehr erhält man

$$T = 2 a^2 R \pi,$$

*d. h. das Volumen von Tropfen, welche an dem Mantel sehr*

*dünnere (fadenförmige) Cylinder hängen, ist proportional dem Radius (resp. Umfang) des Cylinders.*

### III.

#### Ringförmige Tropfen.

Zunächst stellen wir eine Formel für das Volumen ringförmiger Tropfen her. Wir multipliciren Gleichung II, 2 mit  $dt$  und integriren von  $t = 0$  bis  $t = B$ , worin  $B$  die halbe Breite der Basis des ringförmigen Cylinders von sehr grossem Radius sein soll, an welchem der Tropfen hängt. Es wird

$$\sin(\omega + i) = \beta B - \frac{1}{a^2} \int_0^B z dt.$$

Das Integral rechts stellt den Flächeninhalt dar, welcher von der Abscisse  $B$ , der Ordinate  $h$  und der zugehörigen Meridiancurve eingeschlossen wird. Der Flächeninhalt  $F$  des Meridiandurchschnittes ergibt sich:

$$F = 2Bh - 2 \int_0^B z dt, \text{ d. i.}$$

$$F = 2a^2 \sin(\omega + i) - 2(a^2 \beta - h)B.$$

Nach den gewählten Einheiten in Millimetern giebt diese Formel gleichzeitig das Volumen eines Tropfenstücks, welches zwischen zwei in der Entfernung von einem Millimeter zur Längsrichtung des Tropfens senkrecht gelegten Ebenen enthalten ist. Das Volumen eines Theiles von der beliebigen Dicke  $L$  wird demnach durch Multiplication mit  $L$  erhalten. Es sollen im speciellen solche Tropfen in Betracht gezogen werden, welche am untern Ende gerader verticaler cylindrischer Röhren von hinreichend grossem Radius und der Wandstärke  $2B$  hängen, und zwar soll unter  $r$  das arithmetische Mittel zwischen dem Radius der äussern und innern Röhrenwand verstanden werden, also die Entfernung des tiefsten Punktes des Tropfens von der Axe des Cylinders. Der Schwerpunkt des Querschnitts, durch dessen Rotation um die Cylinderaxe der Tropfen

erzeugt gedacht werden kann, liegt wegen der Symmetrie desselben zu der durch den tiefsten Punkt gehenden Verticalen in dieser selbst. Nach einem bekannten Satze von Guldin ist demnach das *Volumen des gesammten ringförmigen Tropfens*, wenn  $U = 2 r \pi$  den Umfang des vom Schwerpunkt (oder dem tiefsten Punkte) beschriebenen Kreises bedeutet:

$$V = 2 U \{ a^2 \sin(\omega + i) - (a^2 \beta - h) B \}. \quad (1.)$$

Man bemerkt sofort, *daß die Volumina ringförmiger Tropfen unter sonst gleichen Umständen dem Umfange  $U$  proportional sind.*

Im Folgenden wird  $U$  als ein für alle Mal gegeben angesehen werden. Es sei noch bemerkt, daß die im Problem auftretenden Größen  $\omega$ ,  $\beta$ ,  $h$ ,  $B$  von  $U$  insofern vollständig unabhängig sind, als  $U$  nur in der Formel für das Volumen vorkommt.

Multipliziert man Gleichung II, 2 mit  $dz$  und integrirt, so wird

$$-\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}} = \beta z - \frac{z^2}{2a^2} + \text{Const.}^8)$$

Für  $z = 0$  soll werden  $\frac{dz}{dt} = 0$ , also  $-1 = \text{Const.}$ , so daß:

$$-\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}} = \beta z - \frac{z^2}{2a^2} - 1. \quad (2.)$$

Für  $z = h$  erhält man hieraus

$$1 - \cos(\omega + i) = \beta h - \frac{h^2}{2a^2}, \text{ woraus}$$

$$h = a^2 \beta \pm \sqrt{a^4 \beta^2 - 2a^2(1 - \cos(\omega + i))};$$

da stets  $h < a^2 \beta$ , so gilt nur das untere Zeichen, also schliesslich:

$$h = a^2 \beta - \sqrt{a^4 \beta^2 - 2a^2(1 - \cos(\omega + i))}. \quad (3)$$

8) Die Wurzel hat das positive Zeichen, so lange  $\vartheta$  zwischen 0 und  $\frac{\pi}{2}$  liegt, was hier immer der Fall ist.

Demnach wird der Grenzfall des Gleichgewichts oder das Maximum von  $h$  erreicht, wenn

$$a^2 \beta^2 = 2 (1 - \cos (\omega + i)) = 4 \sin^2 \frac{1}{2} (\omega + i)$$

oder

$$\sin \frac{1}{2} (\omega + i) = \frac{1}{2} a \beta.$$

Ferner ist

$$\cos (\omega + i) = 1 - \frac{1}{2} a^2 \beta^2 \text{ und } \sin (\omega + i) = a \beta \sqrt{1 - \frac{1}{4} a^2 \beta^2}.$$

Statt dessen kann man auch schreiben, weil  $\beta = \frac{h}{a^2}$ :

$$\cos (\omega + i) = 1 - \frac{h^2}{2a^2} \text{ und } \sin (\omega + i) = \frac{h}{a} \sqrt{1 - \frac{h^2}{4a^2}}.$$

Zu den Relationen (1) und (3), wobei wir uns zur Vereinfachung wieder  $\angle i = 0$  gesetzt denken, wird aus der noch unbekannten Integralgleichung noch eine Beziehung treten von der Form  $B = \varphi (a, \beta, \omega)$ .

Man hat dann zwischen den fünf Größen  $V, B, h, \beta, \omega$  drei Gleichungen, so daß also noch zwei derselben willkürlich sind. Fügt man noch die Bedingung des Grenzfalls des Gleichgewichts als vierte hinzu, nämlich  $h = \beta a^2$ , so wird das Volumen

$$V = 2 U a^2 \sin \omega,$$

*d. h. das Volumen ringförmiger Tropfen im Augenblicke des Zerreißens ist proportional dem Sinus des Randwinkels.*

Nach eben entwickelten Formeln wird

$$V = U a^3 \beta \sqrt{1 - \frac{1}{4} a^2 \beta^2} = 2 U a h \sqrt{1 - \frac{h^2}{4a^2}}. \quad (4.)$$

Eine der Größen, z. B.  $h$ , kann noch als willkürlich angesehen werden. Man erhält dadurch in (4) eine Beziehung zwischen dem Volumen ringförmiger Tropfen und ihrer Länge. Die Länge  $h$  ist, wie die Erfahrung lehrt, überhaupt eine kleine Gröfse. Beschränkt man sich also auf Tropfen, welche nur eine geringe Länge (d. h. auch  $\beta$  und  $\omega$  klein) erreichen, so kann man das Glied  $\frac{h^2}{4a^2}$  gegen 1 vernachlässigen, und man erhält innerhalb gewisser Grenzen:

$$V = 2 U a h.$$



Demnach gelten für zerreisende ringförmige Tropfen in den erwähnten Grenzen die Sätze:

Die Volumina ringförmiger Tropfen von geringer Länge verhalten sich wie diese Längen.

Die Längen der Tropfen sind direct proportional dem Umfange  $U$ .

Die Längen der Tropfen von bestimmtem Gewicht sind für jede Flüssigkeit constant.

Das Gewicht eines Tropfens ist direct proportional der Länge des Tropfens.

Giebt man anstatt des Grenzfalles des Gleichgewichts als vierte Bedingung, daß der Tropfen den Mantel des Cylinders berühre, also  $\angle \omega = \frac{\pi}{2}$ ,  $\sin \omega = 1$ , so wird

$$h = a^2 \beta - \sqrt{a^4 \beta^2 - 2a^2} \text{ und } V = 2U(a^2 - a\sqrt{a^2 \beta - 2} \cdot B).$$

Die Bedingung, daß solche Tropfen möglich seyen, ist Reellität des zweiten Gliedes in der Klammer, d. h. es muß seyn

$$\beta > \frac{\sqrt{2}}{a}.$$

Der Grenzfall  $a\beta = \sqrt{2}$  fällt mit dem Grenzfall des Gleichgewichts zusammen, indem, wie natürlich,  $h = a^2 \beta$  wird, d. i. hier

$$h = a\sqrt{2}.$$

Indem man aber auf diese Weise die Bedingungen  $\sin \omega = 1$ ,  $h = a^2 \beta$  gleichzeitig gelten läßt, sind nunmehr alle fünf Größen vollständig bestimmt, nämlich, resp.

$$B = B_1^9), V = 2Ua^2, \beta = \frac{\sqrt{2}}{a}, h = a\sqrt{2}, \omega = \frac{\pi}{2}.$$

Demnach kann man auch schreiben

$$V = Uh^2,$$

d. h. Es giebt für jede Flüssigkeit eine bestimmte Breite  $B_1$  ringförmiger Tropfen, für welche das Volumen gleich dem Producte aus dem Quadrate der Länge in den Umfang  $U$  wird.

9) Vergl. Abschn. VI.

Ein solcher Tropfen stellt zugleich, wie aus der Form der Gleichung für  $V$  hervorgeht, den größten Werth des Volumens dar, welchen ein ringförmiger Tropfen unter den günstigsten Umständen erlangen kann.

Die zugehörige Länge des Tropfens  $h = a \sqrt{2}$  ist die größte aller Längen, welche ein den Mantel des Cylinders berührender ringförmiger Tropfen erreichen kann.

Unter Zugrundelegung des von Brunner<sup>10)</sup> für Wasser von 0° C. gefundenen Werthes  $2a^2 = 15,332$  Quadr.-Millim., welches zugleich einer der größten der von den verschiedenen Beobachtern angegebenen Werthe von  $2a^2$  ist, ergibt sich diese maximale Länge

$$h = 3,916^{''}$$

und für Aether bei 0° C., ebenfalls nach Brunner,  $h = 2,31^{''}$ . Für Tropfen, welche nur an der Basis hängen, folgt endlich

$$V = 2U(a^2 \sin i - (a^2 \beta - h) B)$$

und 
$$h = a^2 \beta - \sqrt{a^4 \beta^2 - 2a^2(1 - \cos i)}.$$

Aus beiden Formeln zeigt sich, daß alsdann für  $i = 0$  keine Tropfen mehr möglich sind. Die praktische Möglichkeit ringförmiger Tropfen überhaupt scheint sehr problematisch.

#### IV.

##### Integralgleichung kleiner Tropfen.

Nach den vorangegangenen Bemerkungen über Volumen und Länge der Tropfen soll nunmehr die Gestalt der Oberfläche untersucht werden. Für einen *kreisförmigen Tropfen* tritt somit die Forderung auf, das Integral der Differentialgleichung II, 1:

10) Die in der Theorie der Capillarität so vielfach auftretende Constante  $2a^2$  liegt nach den Beobachtungen von Gay-Lussac, Frankenheim, Sondhaufs, Artur, Hagen, Brunner, Bède bei Temperaturen von 0° bis 16° C. für Wasser in den Grenzen von 15,523 bis 14,84 Quadratmillimetern. Für Aether beträgt  $2a^2$  bei 0° C. 5,35 Quadratmillimeter, für Olivenöl bei 0° C. 7,46 Quadratmillimeter. Vergl. Brunner, Untersuchungen über die Cohäsion der Flüssigkeiten, Poggendorff's Annalen Bd. LXX., S. 522 und Beer a. a. O. S. 133.

$$\frac{\frac{d^2 z}{dt^2}}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\frac{1}{t} \frac{dz}{dt}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}} = 2\gamma - \frac{z}{a^2} \quad (\text{II, 1.})$$

zu ermitteln.

Die Integration in geschlossenen Ausdrücken ist nicht möglich. Obgleich später eine allgemeine Integration durch Reihenentwicklung bewerkstelligt werden soll, so wird doch im Nachstehenden zunächst der zu anschaulicheren Resultaten führende Weg allmählicher Annäherung eingeschlagen werden.

Bezeichnet man den reciproken Werth der Capillaritäts-constante mit  $\varepsilon$ , also  $\varepsilon = \frac{1}{a^2}$ , so kann man sich die Ordinate  $z$  dargestellt denken durch eine Reihe, welche nach Potenzen von  $\varepsilon$  fortschreitet, nämlich

$$z = z_0 + \varepsilon z_1 + \varepsilon^2 z_2 + \dots \quad (1.)$$

Hierin sind  $z_0, z_1$  usw. unbekannte Funktionen von  $t$ , welche außerdem noch den Parameter  $\gamma$  enthalten werden.

Für eine erste Annäherung sollen nun die Dimensionen des Tropfens so klein gedacht werden, daß die mit  $a^2$  dividirten Glieder vernachlässigt werden können;<sup>11)</sup> d. h. es soll  $\varepsilon$  im Verhältniß zu  $z$  so klein seyn, daß man in der Gleichung (1) nur das erste Glied  $z = z_0$  in Betracht zu ziehen braucht. Man erhält alsdann, am besten von der halbintegrirten Form der Differentialgleichung (vergl. I, 6):

$$\frac{t \frac{dz}{dt}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}} = \gamma t^2 - \varepsilon \int z t dt \quad (2.)$$

ausgehend, indem man das mit  $\varepsilon$  multiplicirte Glied fortläßt:

$$\frac{dz_0}{dt} = \frac{\gamma t}{\sqrt{1 - \gamma^2 t^2}}.$$

11) Ueber die Grenzen der Vernachlässigung vergl. den Werth von  $a^2$  in Aum. 9.

Das Integral ist demnach, da für  $z = 0$  auch  $t = 0$ :

$$\gamma z_0 = 1 - \sqrt{1 - \gamma^2 t^2} \text{ oder } z_0 = \varrho - \varrho \sqrt{1 - \frac{t^2}{\varrho^2}},$$

wenn  $\varrho$  den Krümmungsradius des Tropfens im tiefsten Punkte bedeutet. In der Form

$$t^2 + (\varrho - z_0)^2 = \varrho^2$$

erkennt man, daß die Oberfläche des Tropfens eine Kugel darstellt, deren Radius der Krümmungsradius des Tropfens im tiefsten Punkte ist, und deren Mittelpunkt die Coordinaten  $z_0 = \varrho$  und  $t = 0$  hat.

Die Beziehungen zwischen den Bestimmungsstücken des Tropfens ergeben sich nun von selbst aus den bekannten Eigenschaften der Kugel. Man erhält für den Rand

$$\gamma h = 1 - \sqrt{1 - \gamma^2 R^2} \text{ oder } h = \varrho - \sqrt{\varrho^2 - R^2},$$

$$\sin(\omega + i) = \gamma R,$$

und das Volumen

$$T = \varrho h^2 \pi - \frac{1}{3} h^3 \pi = \frac{1}{2} R^2 \pi h + \frac{1}{6} h^3 \pi.$$

Im Maximalfalle wird

$$h = \varrho = R, \angle \omega + i = \frac{\pi}{2}, T = \frac{2}{3} R^3 \pi.$$

Die allgemeine Formel für das Volumen II, 3 und die Beziehung  $h = 2a^2 \gamma$  werden in unserem Falle illusorisch, weil wir nur mit Größen rechnen, welche als unendlich klein anzusehen sind gegenüber den Größen von der Ordnung  $a^2$ . Die für sehr kleine Tropfen aufgestellten Formeln sind unabhängig von der Capillaritätsconstante und unterscheiden sich für verschiedene Flüssigkeiten nur durch die Grenzen, bis zu welchen die gemachten Vernachlässigungen gestattet sind.

Die Annäherung soll nun dadurch weiter getrieben werden, daß man aus der Reihe (1) ein weiteres Glied in Betracht zieht und setzt  $z = z_0 + z_1 \varepsilon$ , wobei für  $z_0$  nach obigem Resultat geschrieben wird  $z_0 = \varrho - \varrho \sqrt{1 - \frac{t^2}{\varrho^2}}$ . Jener Ausdruck wird in die Differentialgleichung eingeführt, und indem man alle Glieder vernachlässigt, welche  $\varepsilon$  in höheren Potenzen als in der ersten enthalten, der

Werth von  $z$ , berechnet. Hierbei soll festgehalten werden, daß  $\gamma$  die Krümmung der durch die zweite Annäherung zu erhaltenden Oberfläche bezeichnet, welche von der Krümmung  $\frac{1}{\varrho} = \gamma$ , der bei der ersten Annäherung erhalten Kugel- fläche um eine kleine Gröfse abweichen wird.

Wir setzen zur bequemerer Rechnung

$$v = \sqrt{1 - \frac{t^2}{\varrho^2}}, \text{ also } t = \varrho \sqrt{1 - v^2} \text{ und } z_0 = \varrho (1 - v).$$

Gleichung (2) geht dadurch über in

$$-\frac{(1 - v^2) \frac{dz}{dv}}{\sqrt{v^2 + \frac{1 - v^2}{\varrho^2} \left(\frac{dz}{dv}\right)^2}} = \gamma \varrho^2 (1 - v^2) + \varepsilon \varrho^2 \int_1^v z v dv. \quad (3.)$$

Für  $t = 0$  wird  $v = 1$ , für  $t = \varrho$  wird  $v = 0$ . Setzt man jetzt  $z = \varrho (1 - v) + \varepsilon z_1$ , so wird

$$\frac{dz}{dv} = -\varrho + \varepsilon \frac{dz_1}{dv},$$

und weil die mit  $\varepsilon^2$  multiplicirten Glieder vernachlässigt werden

$$\left(\frac{dz}{dv}\right)^2 = \varrho^2 - 2\varrho \frac{dz_1}{dv} \varepsilon,$$

ferner

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{v^2 + \frac{1 - v^2}{\varrho^2} \left(\frac{dz}{dv}\right)^2}} &= \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2}{\varrho} (1 - v^2) \frac{dz_1}{dv} \varepsilon}} \\ &= 1 + \frac{1 - v^2}{\varrho} \frac{dz_1}{dv} \varepsilon. \end{aligned}$$

Demnach wird

$$\frac{\frac{dz}{dv}}{\sqrt{v^2 + \frac{1 - v^2}{\varrho^2} \left(\frac{dz}{dv}\right)^2}} = \varepsilon v^2 \frac{dz_1}{dv} - \varrho.$$

Für das Integral erhält man

$$\varepsilon \varrho^2 \int_1^v z v dv = \varepsilon \varrho^2 \int_1^v (\varrho - \varrho v) v dv = -\frac{\varepsilon \varrho^3}{6} (2v^3 - 3v^2 + 1). \quad (4.)$$



Durch Eintragen der Werthe kommt schliesslich zur Bestimmung von  $z$ , die Differentialgleichung:

$$dz = \frac{\varrho - \gamma \varrho^2}{\varepsilon} \frac{dv}{v^2} - \frac{\varrho^3}{6} \left\{ -\frac{dv}{v^2} + \frac{2dv}{1+v} \right\},$$

und durch Integration:

$$z = -\frac{\varrho - \gamma \varrho^2}{\varepsilon v} - \frac{\varrho^3}{6} \left( 2 \lg(1+v) + \frac{1}{v} \right) + \text{Const.}$$

Für  $t = 0$ ,  $v = 1$  wird  $z = 0$ ,  $z_0 = 0$ , also auch  $z_1 = 0$ , d. h.

$$\varepsilon z_1 = -(\varrho - \gamma \varrho^2) \left( \frac{1}{v} - 1 \right) - \varepsilon \frac{\varrho^3}{3} \left\{ \lg \frac{1+v}{2} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{v} - 1 \right) \right\}.$$

Demnach erhält man für  $z$ :

$$z = \varrho(1-v) + \left( \gamma \varrho^2 - \varrho - \frac{\varrho^3}{6a^2} \right) \left( \frac{1}{v} - 1 \right) - \frac{\varrho^3}{3a^2} \lg \frac{1+v}{2},$$

$$v = \sqrt{1 - \frac{t^2}{\varrho^2}}.$$

Für  $t = \varrho$  wird  $v = 0$ ; damit nun für diesen Werth  $z$  nicht unendlich werde, ist hinreichende und nothwendige Bedingung, dass man habe:

$$\gamma \varrho^2 - \varrho - \frac{\varrho^3}{6a^2} = 0,$$

oder

$$\gamma = \frac{1}{\varrho} + \frac{\varrho}{6a^2}. \quad (5.)$$

Diese Gleichung dient zur Bestimmung von  $\varrho$  aus der Constante  $\gamma$ , so dass nachher die Gleichung für  $z$  nur noch  $\gamma$  als die der zweiten Annäherung entsprechende Krümmung im tiefsten Punkte enthält. Schreibt man diese Gleichung:

$$\gamma = \gamma_1 + \frac{\varepsilon}{6\gamma_1},$$

so wird:

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} \gamma \pm \sqrt{\frac{1}{4} \gamma^2 - \frac{1}{3} \varepsilon},$$

wobei das obere Vorzeichen zu nehmen ist, da  $\gamma_1$  von  $\gamma$  nur um eine kleine Grösse verschieden sein soll. Durch Entwicklung nach  $\varepsilon$  erhält man:

$$\gamma_1 = \gamma - \frac{\varepsilon}{6\gamma} = \gamma - \frac{1}{6a^2\gamma},$$

und für  $\varrho$ :

$$\varrho = \frac{1}{\gamma_i} = \gamma_i^{-1} = \left(\gamma - \frac{\varepsilon}{6\gamma}\right)^{-1} = \frac{1}{\gamma} + \frac{\varepsilon}{6\gamma^3}, \quad (6.)$$

oder wenn  $P$  den Krümmungsradius des Tropfens im tiefsten Punkte bedeutet:

$$\varrho = P + \frac{1}{6a^2} P^3.$$

Demnach erhält man endlich als zweite Annäherung für die Oberfläche des Tropfens, welche nunmehr bis auf Gröſsen von der Ordnung  $\varepsilon^2 = a^4$  genau ist:

$$z = \varrho (1 - v) + \frac{\varrho^3}{3a^2} \lg \frac{2}{1+v}. \quad (7.)$$

Ist  $R$  wieder der Radius des Cylinders, so erhält man für den Rand, wenn  $\sqrt{1 - \frac{R^2}{\varrho^2}} = v_R$ ,

$$h = \varrho (1 - v_R) + \frac{\varrho^3}{3a^2} \lg \frac{2}{1+v_R}. \quad (8.)$$

Mit Hilfe von (2), (3) und (4) erhält man

$$\sin \vartheta = \gamma \varrho \sqrt{1 - v^2} - \frac{\varrho^2}{6a^2} \frac{2v^3 - 3v^2 + 1}{\sqrt{1 - v^2}},$$

demnach für  $\vartheta = \omega + i$ ,  $t = R$ ,  $v = v_R$ :

$$\sin (\omega + i) = \gamma \varrho \sqrt{1 - v_R^2} - \frac{\varrho^2}{6a^2} \frac{2v_R^3 - 3v_R^2 + 1}{\sqrt{1 - v_R^2}}. \quad (9.)$$

Einfacher wird der Ausdruck, wenn man  $v_R$  durch seinen Werth  $\sqrt{1 - \frac{R^2}{\varrho^2}}$  ersetzt. Man erhält ihn direct aus (2.), indem man den Werth von  $z$  einsetzt und über  $t$  von 0 bis  $R$  integrirt.

$$\sin (\omega + i) = \gamma R - \frac{1}{2} \varepsilon \varrho R + \frac{\varepsilon}{3} \frac{\varrho^3}{R} - \frac{\varepsilon}{3} \frac{1}{R} (\varrho^2 - R^2)^{\frac{3}{2}},$$

und blofs durch  $\varrho$  ausgedrückt:

$$\sin (\omega + i) = \frac{R}{\varrho} - \frac{\varepsilon}{3} \left( \varrho R - \frac{\varrho^3}{R} \right) - \frac{\varepsilon}{3} \frac{1}{R} (\varrho^2 - R^2)^{\frac{3}{2}}, \quad (10.)$$

und allein durch  $\gamma$  ausgedrückt:

$$\sin (\omega + i) = \gamma R - \frac{\varepsilon R}{2\gamma} + \frac{\varepsilon}{3\gamma^3} R - \frac{\varepsilon}{3\gamma^3} \frac{1}{R} (1 - \gamma^2 t^2)^{\frac{3}{2}}.$$

Fügt man noch die Gleichung für das Volumen hinzu:

$$T = 2a^2 R \pi \sin(\omega + i) - (2a^2 \gamma - h) R^2 \pi, \quad (11.)$$

so ist durch die Gleichungen 6, 7, 8, 10, 11 das Problem gelöst, für jedes  $t$  das zugehörige  $z$  zu finden, wenn von den fünf Grössen  $T$ ,  $\omega$ ,  $h$ ,  $\gamma$ ,  $R$  zwei willkürlich gegeben sind. Fügen wir noch eine Bedingung hinzu, so sind dadurch alle jene Grössen bis auf eine bestimmt; als letztere soll der Radius  $R$  aufgefaßt werden, und die vierte Bedingung soll sein, daß die Hilfsgröfse  $\varrho = R$  sei. Es wird alsdann  $v_n = 0$ , wodurch nach (9):

$$\sin(\omega + i) = \gamma \varrho - \frac{\varrho^2}{6a^2},$$

was nach (5) gleich 1 ist; desgleichen folgt aus (10) für  $\varrho = R$ :  $\sin(\omega + i) = 1$ , demnach  $\angle \omega + i = \frac{\pi}{2}$ .

Ferner wird in diesem Falle:

$$h = R + \frac{R^3}{3a^2} \lg 2.$$

Wie man aus (7) sieht, ist dies zugleich der Fall, in welchem  $h$  sein Maximum für den Cylinder, dessen Radius  $R$  ist, erreicht. Denn da  $v$  nicht negativ werden kann,  $z$  aber stetig wächst, wenn  $v$  abnimmt, so ist  $v = v_n = 0$  der kleinste Werth, welchen  $v$ , und  $z = h = R + \frac{R^3}{3a^2} \lg 2$  der *größte Werth, welchen  $z$  (resp.  $h$ ) annehmen kann.*

Die Krümmung im tiefsten Punkte erhält den Werth:

$$\gamma = \frac{1}{R} + \frac{R}{6a^2},$$

und man findet endlich:

$$T = \frac{2}{3} R^3 \pi + \frac{R^3}{3a^2} \pi \lg 2.$$

Dies ist also dasjenige Volumen, welches ein Tropfen vom Radius  $R$  besitzt, wenn seine Länge ihr Maximum erreicht; ferner haben wir gesehen, daß alsdann auch der Winkel  $\omega$  sein Maximum erreicht. Es folgt somit, daß dieses Volumen das größte ist, welches ein Tropfen vom Radius  $R$  erreichen kann. Aus der Vergleichung dieser Formeln mit den bei der ersten Annäherung erhaltenen

sieht man die Gröfse der anzubringenden Correction. Aus den Formeln für die Maximalwerthe des Tropfens ergibt sich im Speciellen unter Vernachlässigung der Glieder von der Ordnung  $\frac{1}{a^4}$ :

*Beschreibt man mit dem Radius des Cylinders eine Halbkugel unterhalb der Basis, so übertrifft ein an der Basis des Cylinders hängender Tropfen im Maximum an seiner Länge den Radius der Halbkugel um  $\frac{R^3}{3a^2} \lg 2$ , in seiner Krümmung die Krümmung der Halbkugel um  $\frac{R}{6a^2}$ , an Volumen das Volumen der Halbkugel um  $\frac{R^3}{3a^2} \pi \lg 2$ .*

Wollte man die Annäherung weitertreiben, zunächst durch Einführung des Gliedes  $\varepsilon^2 z_2$ , so kommt man schon dadurch auf einen sehr complicirten logarithmisch-algebraischen Ausdruck, so dafs wir auf die weitere Ausführung verzichten.

## V.

### Integralgleichung flacher Tropfen.

Es soll nunmehr eine Annäherung für eine andere Art specieller Tropfen, nämlich für sehr flache kreisförmige Tropfen gesucht werden. Wir führen in der Differentialgleichung I, 5 die Substitution ein:

$$z = y + 2a^2 \gamma, \quad t = ax, \quad \text{demnach} \quad y = z - 2a^2 \gamma, \quad x = \frac{t}{a}.$$

Die Gleichung nimmt dann nach Beseitigung des Nenners folgende Form an:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} \left[ 1 - \frac{1}{a^2} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right] + y \left[ 1 + \frac{1}{a^2} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} = 0. \quad (1.)$$

Man kann sich nun, wie vorhin  $z$  nach Potenzen von  $\varepsilon$ , so hier  $y$  nach Potenzen des Parameters  $\gamma$  entwickelt denken. Da, wie aus Früherem folgt, in unserem Falle für  $\gamma = 0$  keine Werthe von  $y$  und  $z$  existiren können, so darf als erstes Glied der Entwicklung geschrieben werden  $y = y_1 \gamma$ . Wird nun die *Krümmung als sehr klein*

*angesehen*, so erhält man für die Tropfenoberfläche einen angenäherten Werth, wenn man mit Vernachlässigung der höheren Potenzen von  $\gamma$  nur dieses Glied in Rechnung zieht. Setzt man in (1)  $y = y_0 \gamma$  und läßt die Glieder von höherer Ordnung fort (gerade Potenzen treten nicht auf), so erhält man:

$$\frac{d^2 y_0}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy_0}{dx} + y_0 = 0. \quad (2.)$$

Diese Annahme sehr geringer Krümmung fällt zusammen mit derjenigen, daß Winkel  $\vartheta$  stets sehr klein ist, d. h. daß man die höheren Potenzen von  $\frac{dz}{dt}$  vernachlässigen kann, wie man sich leicht überzeugt.

Das allgemeine Integral<sup>12)</sup> der Gleichung (2) wird ausgedrückt durch

$$y = A J_{(x)} + Y_{(x)},$$

wobei  $A$  und  $B$  willkürliche Constanten sind und  $J_{(x)}$  die Bessel'sche Function bedeutet, welche dargestellt wird durch die stets convergente Reihe

$$J_{(x)} = 1 - \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^4}{2^2 \cdot 4^2} - \frac{x^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} + \dots$$

oder durch das bestimmte Integral:

$$J_{(x)} = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(x \cos \varphi) d\varphi.$$

Ueber die Function  $Y_{(x)}$ , welche im Folgenden nicht gebraucht wird, bemerken wir nur, daß sie für  $x = 0$  Unendlich wird, woraus folgt, daß in unserm Falle zu setzen ist  $B = 0$ . Da für  $t = 0$  auch  $x = 0$  und  $z = 0$ , also  $y = -2a^2 \gamma$ , so folgt wegen

$$J_{(0)} = 1,$$

daß  $A = -2a^2 \gamma$ , und demnach  $y = 2a^2 \gamma J_{(x)}$  oder

$$z = 2a^2 \gamma \left\{ 1 - J \left( \frac{t}{a} \right) \right\}.$$

12) S. u. A.: Carl Neumann, Theorie der Bessel'schen Functionen, S. 41, 45, 46.



Ersetzt man  $J^o$  durch seine Reihe, so erhält man

$$z = \frac{1}{2} \gamma t^2 \left\{ 1 - \frac{1}{4^2} \frac{t^2}{a^2} + \frac{1}{4^2 6^2} \frac{t^4}{a^4} \cdot \cdot \cdot \right\} \quad (3.)$$

als Gleichung der Meridiancurve eines flachen Tropfens.

Hieraus wird für den Rand des Tropfens:

$$h = 2a^2 \gamma \left[ 1 - J^o \left( \frac{R}{a} \right) \right] = \frac{1}{2} \gamma R^2 \left( 1 - \frac{1}{4^2} \frac{R^2}{a^2} + \frac{1}{4^2 \cdot 6^2} \frac{R^4}{a^4} - \cdot \cdot \cdot \right). \quad (4.)$$

Der Contingenzwinkel  $i$  sei gleich Null. Wegen der Kleinheit des Randwinkels  $\omega$  kann man dann setzen

$$\operatorname{tg} \omega = \omega = \sin \omega.$$

Demnach erhält man zunächst für  $\vartheta$

$$\vartheta = \frac{dz}{dt} = \frac{1}{a} \frac{dz}{dx} = -2a\gamma \frac{dJ^o_{(x)}}{dx}.$$

Nach einer Relation zwischen den Bessel'schen Functionen mit dem Index  $o$  und dem Index  $1$  ist

$$\frac{dJ^o_{(x)}}{dx} = -J^1_{(x)},$$

$$\text{demnach } \vartheta = 2a\gamma J^1_{(x)} \text{ und } \omega = 2a\gamma J^1 \left( \frac{R}{a} \right). \quad (5a.)$$

Hierbei ist  $J^1_{(x)}$  definirt durch eine Reihe oder ein bestimmtes Integral:

$$\begin{aligned} J^1_{(x)} &= \frac{x}{2} \left\{ 1 - \frac{x^2}{2 \cdot 4} + \frac{x^4}{2 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 6} - \cdot \cdot \cdot \right\} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos \varphi \sin (x \cos \varphi) d\varphi. \end{aligned}$$

Der Werth von  $\omega$  läßt sich daher auch schreiben:

$$\omega = \gamma R \left\{ 1 - \frac{1}{2 \cdot 4} \left( \frac{R}{a} \right)^2 + \frac{1}{2 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 6} \left( \frac{R}{a} \right)^4 - \cdot \cdot \cdot \right\} \quad (5b.)$$

Die Differentialgleichung, welche die Bessel'sche Function  $J^1_{(x)}$  definirt, nämlich

$$\frac{d^2 J^1}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dJ^1}{dx} + \left( 1 - \frac{1}{x^2} \right) J^1 = 0$$

läßt sich für  $\vartheta$  direct aus der Differentialgleichung II, 1

herleiten. Man multiplicire dieselbe mit  $\frac{dz}{dt}$  und setze  $\frac{dz}{dt} = t g \vartheta$ , so geht sie über in

$$\cos \vartheta \frac{d\vartheta}{dt} + \frac{\sin \vartheta}{t} = 2\gamma - \frac{z}{a^2},$$

und nach abermaliger Differentiation nach  $t$ :

$$\frac{d}{dt} \left[ \cos \vartheta \frac{d\vartheta}{dt} + \frac{\sin \vartheta}{t} \right] = - \frac{1}{a^2} t g \vartheta.$$

Setzen wir  $\sin \vartheta = \mu$ , so erhält man:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{d\mu}{dt} + \frac{\mu}{t} \right] = - \frac{\mu}{a^2 \sqrt{1-\mu^2}}$$

oder

$$\frac{d^2 \mu}{dt^2} + \frac{1}{t} \frac{d\mu}{dt} - \frac{\mu}{t^2} + \frac{\mu}{a^2 \sqrt{1-\mu^2}} = 0.$$

Diese neue Form der Differentialgleichung der Capillar-Oberflächen ist in unserm Falle dahin zu specialisiren, daß man setzt

$$\vartheta = \sin \vartheta = \mu,$$

und die höheren Potenzen von  $\mu$  vernachlässigt. Es wird

$$\frac{d^2 \vartheta}{dt^2} + \frac{1}{t} \frac{d\vartheta}{dt} + \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{t^2} \right) \vartheta = 0,$$

was nach der Substitution  $t = ax$  übergeht in die verlangte Gleichung

$$\frac{d^2 \vartheta}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\vartheta}{dx} + \left( 1 - \frac{1}{x^2} \right) \vartheta = 0.$$

Zu den Gleichungen 4 und 5 a, resp. 5 b tritt behufs vollständiger Lösung des Problems noch die Beziehung für das Volumen

$$T = 2a^2 R \pi \cdot \omega - (2a^2 \gamma - h) R^2 \pi,$$

welche auch die Form annimmt:

$$T = 4a^3 \gamma R \pi J_1 \left( \frac{R}{a} \right) - 2a^2 \gamma R^2 \pi J_1 \left( \frac{R}{a} \right) = \\ 2a^2 \gamma R \pi \left\{ 2a J_1 \left( \frac{R}{a} \right) - R J_1 \left( \frac{R}{a} \right) \right\}.$$

Mit Einführung der Reihen für  $J^1$  und  $J^0$  wird:

$$T = 2a^2 \gamma R^2 \pi \left\{ \frac{1}{2 \cdot 4} \left( \frac{R}{a} \right)^2 - \frac{1}{2^2 \cdot 4 \cdot 6} \left( \frac{R}{a} \right)^4 \right. \\ \left. + \dots (-1)^{n+1} \frac{1}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2 (2n-2)^2 2n(2n+2)} \left( \frac{R}{a} \right)^{2n} + \dots \right\}$$

Es bleibt noch der Grenzfall des Gleichgewichts zu untersuchen.

Aus den Formeln  $h = 2a^2 \gamma (1 - J_{(x)}^0)$ ,  $x = \frac{R}{a}$  geht hervor, daß dieser Grenzfall erreicht wird, sobald  $J_{(x)}^0 = 0$  wird. Die Function  $J_{(x)}^0 = 0$  wird aber für unendlich viele Werthe von  $x$  gleich Null. Der kleinste positive Werth von  $x$ , für welchen  $J_{(x)}^0$  verschwindet, sei  $x_0$ ; dann wird  $R_0 = ax_0$  der kleinste Werth von  $R$  sein, für welchen  $h$  sein Maximum  $2a^2 \gamma$  erreicht. *Dieser Radius  $R_0$  aber ist der größte Werth, welchen der Radius eines Cylinders haben darf, wenn an demselben überhaupt ein Tropfen der gedachten Art möglich seyn soll.*

Denn gäbe es einen derartigen Tropfen mit einem größeren Radius  $R$ , so würde im Verlaufe der Meridiancurve immer ein Werth von  $t$  existiren müssen, für welchen  $x = x_0$  und  $J_{(x)}^0$  wird, dann aber erhielte das zugehörige  $z$  den Werth  $2a^2 \gamma$  und das Gleichgewicht wäre gestört.

Um eine untere Grenze für den Werth  $x = x_0$ , welcher  $J_{(x)}^0 = 0$  macht, zu finden, berücksichtige man, daß  $x_0$  die Bedingung erfüllen soll

$$1 = \frac{x_0^2}{4} - \frac{x_0^4}{2^2 \cdot 4^2} + \dots = S,$$

und daß man immer hat

$$\frac{x_0^2}{4} > S,$$

Denkt man sich nun  $x$  von 0 an stetig wachsen, so wächst auch der Werth von  $S$ , für  $x = x_0$  wird  $S = 1$ , demnach  $\frac{x_0^2}{4} > 1$ . Es muß also der Werth von  $x$ , welcher

$\frac{x^3}{4} = 1$  macht, d. h. der Werth  $x = 2$  schon vorgekommen sein, woraus folgt,  $x_0 > 2$ . Andererseits ist immer  $\frac{x_0^3}{4} - \frac{x_0^4}{4 \cdot 16} < 1$  oder  $4 > x_0^3 - \left(\frac{x_0^2}{4}\right)^2$ , also a fortiori  $4 > x_0^3 - 1$ , d. h.  $x_0 < \sqrt[3]{5}$ . Demnach ergeben sich als Grenzen für den größten Cylinderradius  $R_0$ , an welchem flache Tropfen möglich sind:

$$2a < R < a\sqrt[3]{5},$$

das ist für Wasser bei 0° Celsius (s. Abschn. III.).

$$5,538 < R_0 < 6,191 \text{ Millimeter.}$$

Bei der Kleinheit der Grenze, unter welcher  $t$  stets liegt, braucht man somit stets nur sehr wenige Glieder der Reihe in Rechnung zu ziehen. In dem Ausdrucke für  $z$  in (3) wird z. B. schon das dritte Glied  $\frac{1}{4^2 \cdot 6^2} \frac{t^4}{a^4}$  selbst für den nahezu maximalen Werth  $t = 2a$  so klein, daß der Fehler nur  $\frac{1}{36}$  beträgt. Wir können daher statt der früheren Formeln folgende schreiben:

$$z = \frac{1}{2} \gamma t^2 \left(1 - \frac{t^2}{16a^2}\right), \quad h = \frac{1}{2} \gamma R^2 \left(1 - \frac{R^2}{16a^2}\right),$$

$$\omega = \gamma R \left(1 - \frac{R^2}{8a^2}\right), \quad T = \frac{1}{4} \gamma R^4 \pi.$$

Will man z. B. den Wendepunkt der Meridiancurve berechnen, so ist die Bedingung für denselben  $\frac{d^2 z}{dt^2} = 0$ , d. h.

$$\gamma - \frac{3\gamma t^2}{8a^2} = 0,$$

woraus  $t = a\sqrt{\frac{8}{3}}$ ,  $z = \frac{10}{9} a^2 \gamma$ ,  $\vartheta = \frac{2}{3} a \gamma \sqrt{\frac{8}{3}} = \frac{4}{9} a \gamma \sqrt{6}$ , und das Volumen bis zum Wendepunkte  $T = \frac{16}{9} a^4 \gamma \pi$ . Andererseits ergibt sich für einen Tropfen an einem Cylinder von 1 Centimeter Durchmesser, also  $R = 5^{\text{mm}}$ , die Krümmung im tiefsten Punkte

$$\gamma = \frac{4T}{625\pi}.$$

Eine weitere Annäherung auf dem eingeschlagenen Wege zu suchen, indem man setzt  $y = y_0 \gamma + y_1 \gamma^2$ , erscheint nicht vortheilhaft, weshalb dieselbe hier übergangen werden soll.

## VI.

Integralgleichung ringförmiger Tropfen.

Die Differentialgleichung eines *ringförmigen Tropfens* war in III, 2 auf die Form gebracht worden:

$$\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2} = \frac{z^2}{2a^2} - \beta z + 1, \quad (\text{III, 2.})$$

woraus sich ergibt:

$$z = a^2 \beta - \sqrt{a^4 \beta^2 - 2a^2 (1 - \cos \vartheta)}$$

und

$$t = \int \frac{(z^2 - 2a^2 \beta z + 2a^2) dz}{\sqrt{-(z^2 - 2a^2 \beta z)(z^2 - 2a^2 \beta z + 4a^2)}}.$$

Wir setzen

$$z = a^2 \beta - a^2 \beta \cos \varphi, \quad z = \frac{1}{2} a \beta, \quad d\varphi = \sqrt{1 - x^2 \sin^2 \varphi}, \quad (1.)$$

wodurch kommt

$$t = 2a \int_0^{\varphi} d\varphi - a \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\Delta \varphi}, \quad \cos \varphi = \frac{a^2 \beta - z}{a^2 \beta}. \quad (2.)$$

Die Gleichungen (1) und (2) bestimmen jeden Punkt der Meridiancurve durch die unabhängige Variable  $\varphi$ ; wenn  $\varphi$  alle Werthe von 0 bis  $\frac{\pi}{2}$  durchläuft, so durchläuft  $z$  alle Werthe von 0 bis  $a^2 \beta$ ; fügt man die Gleichungen hinzu

$$\frac{1}{2} B = 2a \int_0^{\varphi_1} d\varphi - a \int_0^{\varphi_1} \frac{d\varphi}{\Delta \varphi}, \quad \cos \varphi_1 = \frac{a^2 \beta - h}{a^2 \beta},$$

$$h = a^2 \beta = \sqrt{a^4 \beta^2 - 2a^2 [1 - \cos (\omega + i)]},$$

$$V = 2U [a^2 \sin (\omega + i) - (a^2 \beta - h) B],$$

so ist das Problem vollständig gelöst. Vergl. S. 12.

Für den *Grenzfall des Gleichgewichts* erhält man wegen  $h = a^2 \beta$ :  $\cos \varphi_1 = 0$ , demnach  $\varphi_1 = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \dots$  etc.,  
woraus

$$B = 4a \int_0^{(2n+1)\frac{\pi}{2}} d\varphi - 2a \int_0^{(2n+1)\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\Delta \varphi},$$



oder, wenn  $E$  und  $K$  resp. das vollständige elliptische Integral zweiter und erster Gattung bezeichnen,

$$B = 2a (2E - K) (2n + 1).$$

Hierbei muß jedoch  $n$  den Werth Null haben; denn hätte es irgend einen größeren Werth, so müßte unter den Radienvectoren  $t$  des Tropfens immer irgend ein  $t$  existiren, für welches  $n = 0$ , also  $q_1 = \frac{\pi}{2}$  und demnach  $z = a^2 \beta$ , also der Grenzfall des Gleichgewichts eintreten müßte. Die größte Breite, welche ein ringförmiger Tropfen erlangen kann, ist also

$$B = 2a (2E - K).$$

Alsdann wird ferner (s. Abschn. III.):  $\sin \frac{1}{2}(\omega + i) = \frac{1}{2}a\beta = z$ , und  $V = 2Ua^2 \sin(\omega + i) = 4Ua^2 z \sqrt{1 - z^2} = 4Ua^2 z x_1$ , wenn  $x_1$  den complementären Modul bezeichnet.

Fügt man noch die Bedingung  $\omega = \frac{1}{2}\pi$  hinzu, so sind dadurch alle Dimensionen des Tropfens bestimmt (s. Abschnitt III.) Wegen  $a\beta = \sqrt{2}$  erhält dann der Modul den Werth  $z = \sqrt{\frac{1}{3}}$ , und dies gestattet eine bequeme numerische Berechnung von  $B$ . Es ist nämlich dann, wenn  $K_1$  das vollständige elliptische Integral erster Gattung mit complementärem Modul bezeichnet,

$$K = K_1 = 1,8540747^{12)}$$

$$\text{und demnach } q = e^{-\frac{\pi K_1}{K}} = e^{-\frac{\pi}{2}} = 0,0432138,$$

$$E = 1,3511453.^{13)}$$

Es wird somit

$$B = 2a \cdot 0,8482159,$$

wodurch sich aus dem früher gebrauchten Werthe von  $2a^2 = 15,332$  für Wasser von  $0^\circ$  C. ergibt

$$B = 4.697^{\text{mm}}.$$

12) Durège, Theorie der ellipt. Functionen, § 47, § 52.

13) Aus der Reihe  $E = K - \frac{2\pi^2}{K} \left\{ \frac{q}{1-q^2} + \frac{2q^2}{1-q^4} + \frac{3q^3}{1-q^6} + \dots \right\}$ .

Man erhält bereits für  $q^4 = 0,0000035$ . (Vergl. Jacobi, *Fundamenta nova theoriae functionum ellipticarum*, § 47. Durège a. a. O.

Es ist dies die Breite eines Tropfens von der Länge (vergl. Abschn. III.):

$$h = 3,916^{\text{mm}}.$$

Setzt man

$$\int_0^q \frac{d\varphi}{\Delta\varphi} = u, \text{ demnach } \varphi = am u,$$

so erhält man Ausdrücke für  $z$  und  $t$  in elliptischen Functionen.

(1) geht über in

$$z = a^2 \beta - a^2 \beta \cos am u,$$

und wegen der Relation<sup>13)</sup>

$$E(u) = \frac{E}{K} u + Z(u)$$

wird aus der Formel (2):

$$\begin{aligned} t = a [2E(u) - u] &= a \left\{ u \left( \frac{2E}{K} - 1 \right) - 2Z(u) \right\} \\ &= a \left\{ \frac{u(2E - K)}{K} - 2Z(u) \right\}. \end{aligned}$$

Wegen  $\frac{1}{2} B = a(2E - K)$  kann man auch schreiben

$$t = \frac{uB}{2K} - 2aZ(u).$$

Der *Grenzfall des Gleichgewichts*, nämlich  $z = h = a^2 \beta$ ,  $t = \frac{1}{2} B = a(2E - K)$  wird erreicht, wenn  $\varphi = am u = \frac{1}{2} \pi$ , also wenn  $u = K$ . Hat der Modul  $\kappa = \frac{1}{2} a \beta$  kleine Werthe, so eignen sich die zuletzt angegebenen Formeln zu annä-

hernden Berechnungen. Man erhält dann für  $q = e^{\frac{-\pi K}{K}}$  einen kleinen Werth und kann nun mit Vorthail die Ausdrücke für  $\cos am u$  und  $Z(u)$  anwenden, welche sich für dieselben durch die Jacobi'sche  $\Theta$ -Function ergeben. Es ist nämlich<sup>14)</sup>

$$\cos am u = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa'}} \frac{\sqrt[4]{q} \cos \frac{\pi u}{2K} + \sqrt[4]{q^9} \cos \frac{3\pi u}{2K} + \dots}{1 - 2q \cos \frac{\pi u}{K} + 2q^4 \cos \frac{2\pi u}{K} - \dots}$$

14) Jacobi, *fundamenta nova*, § 61.

$$\text{und } Z(u) = \frac{2\pi}{K} \frac{q \sin \frac{\pi u}{K} - 2q^4 \sin \frac{2\pi u}{K} + \dots}{1 - 2q \cos \frac{\pi u}{K} + 2q^4 \cos \frac{2\pi u}{K} - \dots}.$$

Vernachlässigt man die Potenzen von  $q$  von  $q^3$  an, und berücksichtigt, daß

$$2 \frac{V_{x_i}}{V_x} = \frac{1 - 2q + 2q^4 - 2q^9 + \dots}{q^4 + q^9 + q^{16} + \dots},$$

so erhält man hieraus:

$$\sqrt{\frac{x_i}{x}} \sqrt[4]{q} = 1 - 2q,$$

und demnach für  $\cos am u$  und  $Z(u)$  die einfachen Ausdrücke:

$$\cos am u = \frac{(1 - 2q) \cos \frac{\pi u}{2K}}{1 - 2q \cos \frac{\pi u}{K}} \quad \text{und} \quad Z(u) = \frac{2\pi}{K} \frac{q \sin \frac{\pi u}{K}}{1 - 2q \cos \frac{\pi u}{K}}.$$

Ferner erhält man für  $K$  aus der Reihe<sup>15)</sup>

$$\frac{2K}{\pi} = 1 + 4 \left\{ \frac{q}{1-q} - \frac{q^2}{1-q^3} + \dots \right\}$$

$$K = \frac{\pi}{2} (1 + 4q + 4q^2) = \frac{\pi}{2} (1 + 2q)^2,$$

und daraus (s. Anm. 13)

$$E = \frac{\pi}{2} (1 - 4q + 20q^2),$$

demnach

$$2E - K = \frac{\pi}{2} (1 - 12q + 36q^2) = \frac{\pi}{2} (1 - 6q)^2.$$

Für  $q$  selbst erhält man wegen

$$\sqrt{x_i} = \frac{1 - 2q + 2q^4 - 2q^9 + \dots}{1 + 2q + 2q^4 + 2q^9 + \dots}$$

mit der angegebenen Vernachlässigung:

$$q = \frac{1 - \sqrt{x_i}}{1 + \sqrt{x_i}}.$$

<sup>15)</sup> Jacobi, *a. a. O.* § 40.

Auf folgende Weise erhält man einfache Ausdrücke für  $E$  und  $K$  durch den Modul und demnach durch  $\beta$  oder  $\omega$ . Entwickelt man  $\sqrt{x_1}$  nach Potenzen von  $q$  und bricht vor der dritten ab, so folgt

$$\sqrt{x_1} = \frac{1 - 2q + \dots}{1 + 2q + \dots} = 1 - 4q + 8q^2,$$

demnach

$$x_1 = 1 - 8q + 32q^2 \text{ und } x^2 = 1 - x_1^2 = 16q - 128q^2.$$

Man kann nun mit Hilfe der Gleichung für  $K$  oder  $E$  in bequemer Weise  $q$  und  $q^2$  eliminieren und erhält demnach

$$K = \frac{\pi}{32} (34 - 18x_1 - 5x^2),$$

$$E = \frac{\pi}{32} (10 + 6x_1 - x^2),$$

$$\text{endlich } 2E - K = \frac{\pi}{32} (3x^2 + 30x_1 - 14).$$

Für den Grenzfall des Gleichgewichts (s. Abschn. III.) ist  $x = \frac{1}{2}a\beta = \sin \frac{\omega + i}{2}$ , demnach  $x_1 = \sqrt{1 - x^2} = \cos \frac{\omega + i}{2}$ , und  $B = 2a(2E - K)$ .

Man erhält nun *die Breite B durch die Krümmung im tiefsten Punkte  $\beta$  oder den Randwinkel  $\omega$  ausgedrückt, nämlich:*

$$B = \frac{a\pi}{16} (3a^2\beta^2 + 30\sqrt{1 - \frac{1}{4}a^2\beta^2} - 14)$$

$$\text{oder } B = \frac{a\pi}{16} (3 \sin^2 \frac{\omega + i}{2} + 30 \cos \frac{\omega + i}{2} - 14).$$

Durch diese Formeln ist man nunmehr in den Stand gesetzt, für Hohlcyylinder von gegebener Wandstärke  $B$  die Constante  $\beta$  und den Winkel  $\omega$  zu berechnen, welche dem Tropfen im Augenblicke des Zerreißens zugehören. Es ist damit die Aufgabe gelöst, mittelst der Formeln  $h = a^2\beta$  und  $V = 2Ua^2 \sin(\omega + i)$  die *maximale Länge und das zugehörige Volumen eines Tropfens zu bestimmen, welcher an einem gegebenen verticalen Hohlcyylinder hängen kann.*

Einen Zusammenhang zwischen dem Substitutionswinkel  $\varphi$  und dem Winkel  $\vartheta$  findet man durch Vergleichung der

beiden Ausdrücke für  $z$ , nämlich

$$z = a^2 \beta - \sqrt{a^4 \beta^2 - 4a^2 \sin^2 \frac{1}{2} \vartheta} \quad \text{und} \quad z = a^2 \beta - a^2 \beta \cos \vartheta,$$

woraus  $a \beta \sin \vartheta = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$  oder  $\sin \frac{1}{2} \vartheta = z \sin \vartheta$ .

## VII.

### Allgemeine Integralgleichung.

Zum Schluß soll die allgemeine Integration der Differentialgleichung II, 1 durch eine Reihenentwicklung angedeutet werden. Sobald Winkel  $\vartheta = 90^\circ$ ,  $\frac{dz}{dt} = \infty$  wird, ist eine Entwicklung von  $z$  nach Potenzen von  $t$  offenbar im Allgemeinen nicht möglich. Stellt man aber die Bedingung voran, daß  $\vartheta < \frac{\pi}{2}$ , worin die Bedingung  $\omega < \frac{\pi}{2}$  eingeschlossen ist, so wird man bei der Einschränkung auf Tropfen der genannten Art mindestens innerhalb gewisser Grenzen immer berechtigt seyn, die Entwicklung

$$z = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n$$

als gestattet anzusehen.

Zur Bestimmung der Coefficienten  $a_n$  formen wir II, 1 um, indem wir dieselbe mit  $dz$  multipliciren, integriren und zur Abkürzung  $\angle \vartheta$  einführen, dabei  $\varepsilon = \frac{1}{a^2}$  schreiben; es wird

$$\cos \vartheta = 1 - \int \left( 2\gamma - \varepsilon z - \frac{\sin \vartheta}{t} \right) t g \vartheta dt.$$

Durch nochmalige Multiplication mit  $t g \vartheta$ , resp.  $\frac{dz}{dt}$ , wird

$$\sin \vartheta = \frac{dz}{dt} \left\{ 1 - \int \left[ 2\gamma - \varepsilon z - \frac{\sin \vartheta}{t} \right] \frac{dz}{dt} dt \right\}. \quad (1.)$$

Berücksichtigt man, daß nach IV, 2:

$$\sin \vartheta = \gamma t - \frac{\varepsilon}{t} \int z t dt,$$





$$z = \frac{1}{2}\gamma t^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{\gamma^3}{4} - \frac{1}{2}\frac{\gamma}{4^2}\varepsilon\right)t^4 + \left(\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\frac{\gamma^5}{6} - \frac{5}{72}\gamma^3\varepsilon\right. \\ \left. + \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{4^2\cdot 6^2}\gamma\varepsilon^2\right)t^6 + \dots$$

$$\text{oder } z = \frac{1}{2}\gamma t^2 \left\{ 1 + \frac{1}{4}\left(\gamma^2 - \frac{1}{4a^2}\right)t^2 \right. \\ \left. + \frac{1}{6}\left(\frac{3}{4}\gamma^4 - \frac{5}{12}\frac{\gamma^2}{a^2} + \frac{1}{96a^4}\right)t^4 + \dots \right\}.$$

Dafs hieraus die früher durch Annäherung gefundenen Fälle als specielle Fälle hervorgehen, wenn man nur die 0ten resp. 1sten Potenzen von  $\varepsilon$  resp.  $\gamma$  in Betracht zieht, ist unschwer nachzuweisen.

Da man zur Bestimmung der Coefficienten  $a_n$  genöthigt war, eine dreifache Multiplication von unendlichen Reihen vorzunehmen, so ist noch nachzuweisen, dafs die Summe der resultirenden Reihe gleich dem Product der Summen der ursprünglichen Reihe sey, dafs man also ihre Coefficienten einander gleichsetzen dürfe. Die bisher stillschweigend gemachte Annahme ist nur dann gestattet, wenn die zu multiplicirenden Reihen, welche möglicher Weise negative Glieder enthalten, auch dann noch convergiren, wenn man sämmtlichen Coefficienten das positive Vorzeichen giebt. Um die unbedingte Convergenz zu zeigen, führe man  $t = Rx$  in die Differentialgleichung ein, wodurch man eine Entwicklung von  $z$  nach geraden Potenzen von  $\frac{t}{R}$  enthält, während die Coefficienten bis auf einen Factor  $R^2$  in ihrem letzten Gliede von derselben Form bleiben. Man zeigt dann, dafs auch für unendliche  $n$  keiner der Coefficienten unendlich grofs werden kann, indem jedes der Aggregate von unendlicher Gliederzahl, aus welchen er zusammengesetzt ist, sich einer endlichen bestimmten Grenze nähert. Damit ist schliesslich bewiesen, dafs die für  $z$  gefundene Reihe unbedingt convergirt für jeden Werth von  $t$ , welcher kleiner ist als die beliebig gewählte Gröfse  $R$ . Dasselbe gilt dann für die Reihe für  $\frac{dz}{dt}$ .

Nachdem so die Coefficienten  $a_{2n}$  bekannt geworden, ergeben sich leicht die Formeln für Länge, Randwinkel und Volumen des Tropfens, nämlich:

$$h = \sum_{n=1}^{\infty} a_{2n} R^{2n}, \sin(\omega + i) = \gamma R - \varepsilon \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{2n}}{2n+2} R^{2n+1},$$

$$T = R^3 h \pi - 2 \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{2n}}{2n+2} R^{2n+2} = \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n}{2n+2} a_{2n} R^{2n+2}.$$

## V. Ueber die Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor von E. Budde.

Vorgetragen in der Sitzung der niederrhein. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde am 7. Juli 1873.

In einer früheren Abhandlung (diese Annalen Bd. 140, S. 213) habe ich die Thatsache veröffentlicht, daß freies Chlor und Brom unter dem Einfluß der Lichtstrahlen von hoher Brechbarkeit sich ausdehnen. Ich habe zugleich die theoretischen Erwägungen mitgetheilt, welche mich zur Entdeckung dieser Erscheinung führten, und die Hypothesen aufgezählt, welche behufs Erklärung derselben in Betracht kommen. Sie lauten:

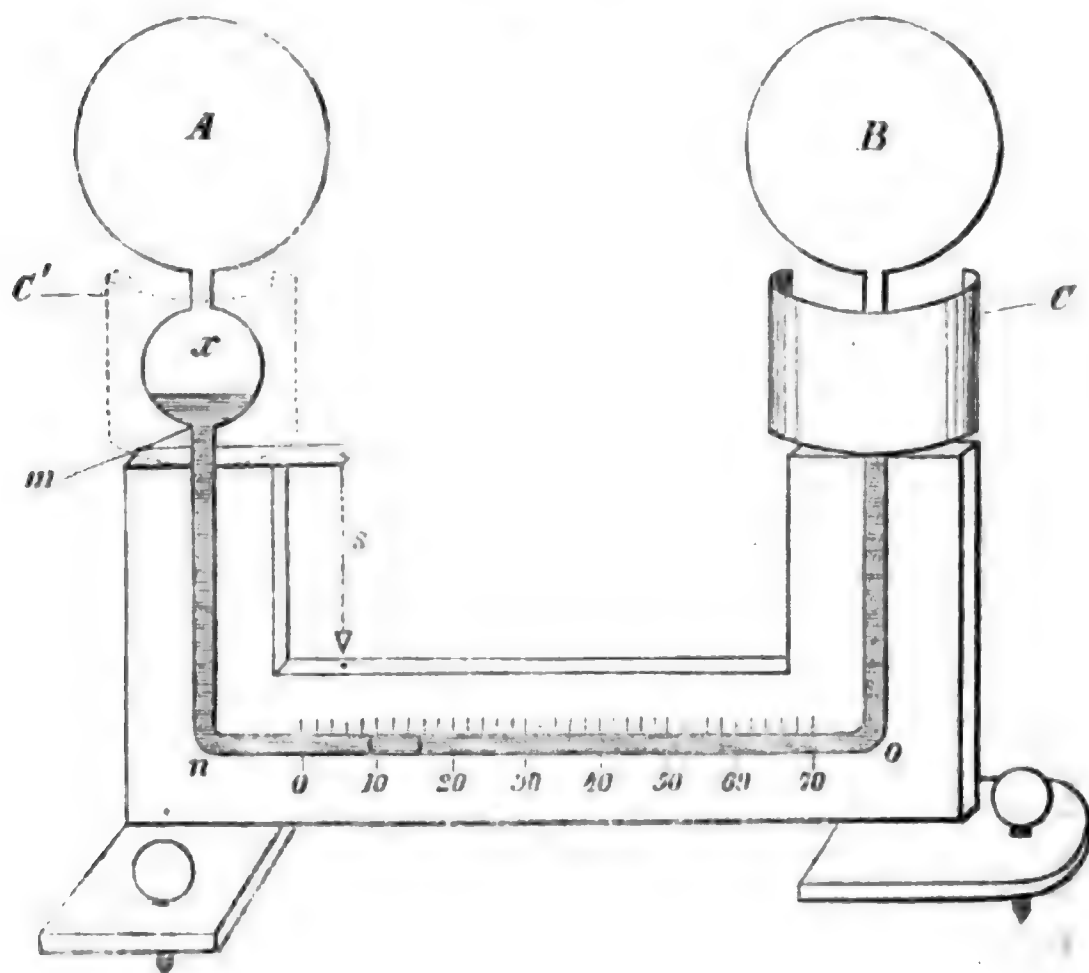
- 1) Das Licht lockert und zersetzt die Chlormolecüle  $\text{Cl}_2$  in freie Atome  $\text{Cl}$ .
- 2) Das Licht leistet im Chlor irgend eine andere Arbeit, die sich in Wärme umsetzt und dadurch die Ausdehnung hervorruft.
- 3) Es erwärmt das Chlor direct, so wie es z. B. den Rufs erwärmt.

Von diesen drei Hypothesen ist die zweite nur ein Nothbehelf; die dritte war wenig wahrscheinlich, weil wir, seit den feinen Versuchen Tyndall's noch mehr als frü-

her, gewohnt sind, die absolute Intensität der Strahlen jenseit des Grün für verschwindend gering zu halten; die erste war diejenige, von der ich ausging, als ich die Versuche anstellte, so daß das Resultat als eine Bestätigung für sie erschien; sie lieferte zugleich eine bequeme Erklärung der chemischen Activität des isolirten Chlors, sie drängte sich daher in den Vordergrund, ohne indessen die beiden andern kategorisch auszuschließen.

Ich habe nun die mit dem Chlor angestellten Experimente weiter verfolgt und theile im Folgenden ein erstes Hauptresultat der ferneren Untersuchung mit. Zunächst war es mir darum zu thun, die fragliche Erscheinung bequem und in größerem Maßstabe sichtbar zu machen; dazu diente — nach anderen wieder verlassenen Apparaten — ein Differentialthermometer, dessen eine Kugel mit Chlor, die andere mit Luft gefüllt war, mit Schwefelsäure als trennender Flüssigkeit. Im Einzelnen erhielt dasselbe folgende Einrichtung:

Fig. 1.



Ein mit drei Stellschrauben versehenes Stativ von der Form, welche für das Leslie'sche Differentialthermometer gebräuchlich ist, trägt den symmetrischen Glasapparat  $A x m n o p y B$ , von dem in der Zeichnung rechts die Kugel  $y$  und der Ansatzpunkt  $p$  durch den Schirm  $C$  verdeckt sind, übrigens der Kugel  $x$  und dem Punkte  $m$  genau entsprechen.  $A$  und  $B$  sind zwei grössere,  $x$  und  $y$  zwei kleinere Kugeln,  $A$  communicirt mit  $x$ ,  $B$  mit  $y$  durch ein kurzes Rohr von willkürlicher Dicke; beim Blasen von  $A$  und  $B$  ist darauf zu achten, daß sich in ihrem Inneren kein grauer Anflug einbrenne.  $x$  und  $y$  sind durch das weite Capillarrohr  $m n o p$  verbunden; dies ist mit reiner aerirter Schwefelsäure von hoher Concentration gefüllt, so daß die Säure in  $x$  und  $y$  bis zu 6 oder 8 Millimeter Höhe hineinragt. Die Weite von  $m n o p$  beträgt wenigstens  $\frac{3}{4}$  Millimeter, besser 1 Millimeter, weil die Schwefelsäure sich sonst zu steif bewegt. Die Kugeln  $x$  und  $y$  sind vor der direkten Einwirkung des Lichtes irgendwie, aber gleichmäfsig, geschützt, z. B. durch zwei runde Schirme von blankem Messing  $C$  und  $C'$  (der linke,  $C'$ , ist in der Figur nur punktirte Conturen angedeutet). Von den beiden grofsen Kugeln enthält die eine, etwa  $A$ , Chlor, welches natürlich bis an die Schwefelsäure in  $x$  hinabreicht; die andere,  $B$  nebst dem oberen Theile von  $y$ , ist mit Luft gefüllt. Dies Chlor leitet man beim Füllen am besten durch ein feines Rohr von oben herab in die Säure von  $x$ , so daß diese damit gesättigt wird; sie färbt sich dabei gelb, und es mag gleich hier bemerkt werden, daß eben deswegen die Schirme  $C C'$  angebracht sind; dieselben sollen eine asymmetrische Absorption des auffallenden Lichtes in  $x$  verhüten. Reinheit des Chlors ist natürlich wünschenswerth, für blofs qualitative Versuche aber nicht erforderlich. Das Stativ trägt ein Senkel  $s$ , mit dessen Hülfe eine Normalstellung fixirt werden kann; zwischen  $o$  und  $n$  eine willkürliche Skale.

Um den Apparat zu gebrauchen, muß man einen Index anbringen; als solcher dient eine in der Nähe von  $n$  in die



Schwefelsäure gebrachte Luftblase. Für kurze Versuche kann auch eine Chlorblase verwandt werden, nach einigen Stunden wird sie aber absorbiert; nicht aerirte Säure verschluckt übrigens auch kleine Luftblasen. Die zum Einbringen des Index erforderlichen Manipulationen sind etwas umständlich; man verfährt dabei am besten nach folgendem Schema:

- 1) Kräftige Neigung von  $B$  nach unten, die Säure aus  $x$  fließt zur Seite, der Säurefaden im Capillarrohr fließt nach  $y$  und ihm folgt ein Chlorfaden bei  $m$ .
- 2) Rückkehr zur angenährten Normalstellung; die in  $x$  gebliebene Säure schließt den Chlorfaden zur Blase ab.
- 3) Mäßige Neigung von  $B$ ; die Blase fließt eingeschlossen bis in die Nähe von  $o$ .
- 4) Kräftige Neigung von  $A$  nach unten; Säure in  $y$  fließt zur Seite, bei  $p$  tritt ein Luftfaden ein.
- 5) Horizontalstellung; die Säure in  $y$  schließt den Luftfaden zur Blase ab, welche sich nahe symmetrisch zu dem ad 3) für die Chlorblase gewählten Punkte einstellt.

Ein solcher Index bewegt sich mit der ihn einschließenden Säure ganz regelmässig, während ein einseitig begränzter Säurefaden im Capillarrohr die größten Unregelmässigkeiten zeigt. Um grobe Störungen des statischen und capillaren Gleichgewichts durch die Bewegungen, die das Licht hervorruft, zu vermeiden, sind eben die Erweiterungen  $x$  und  $y$  angebracht.

Bequeme Dimensionen des Apparates: Durchmesser von  $A$  und  $B$  5 bis 6 Centimeter, Durchmesser von  $x$  und  $y$  2 bis  $2\frac{1}{2}$  Centimeter, Höhe  $mn = op = 15$  Centimeter, Länge  $no = 30$  Centimeter, Länge der Blase 5 bis 15 Millimeter.

Für das im Vorstehenden beschriebene Instrument schlage ich den Namen „Chlorthermoskop“ vor, der durch das Folgende seine Begründung finden wird. Einmal eingerichtet, hält es sich Monate, wahrscheinlich Jahre lang

brauchbar. Gegen ungleichmäßige Erwärmungen ist es natürlich sehr empfindlich; doch afficiren dieselben, so lange Strahlen von hoher Brechbarkeit ausgeschlossen sind, mehr das Glas der Hülle, als den Inhalt der Kugeln und sind daher, wenn man ganz rohe Störungen ausschließt, an ihrer charakteristischen Langsamkeit leicht zu erkennen. Seine eigenthümlichen Eigenschaften zeigt das Chlorthermoskop, wenn es einer Strahlung ausgesetzt wird, die seine beiden Seiten gleichmäßig trifft. Eine solche Strahlung afficirt das Instrument symmetrisch mit Ausnahme eines einzigen Theils, des Inhaltes der Kugeln *A* und *B*. Während die Luft in *B* die Wellen, welche sie treffen, ungehindert durchgehen läßt, hält das Chlor in *A* gewisse Lichtarten zurück und zeigt die durch diese hervorgerufene Ausdehnung; der Index verschiebt sich in der Richtung von *A* nach *B*.

Und zwar bringen zunächst die ultrarothten (Wärme-) Strahlen, da sie von Chlor merklich, wenn auch in geringem Grade absorbirt werden, eine Erwärmung, und dadurch eine kleine Verschiebung zu Stande. Die Empfindlichkeit gegen dieselbe ist aber nicht groß; ein Apparat von den Dimensionen des oben angeführten zeigt deutliche und schnelle Ausschläge erst wenn man Strahlungen verwendet, die mit der bloßen Hand zu fühlen sind. Eine dunkelglühende eiserne Birne, von nahe 1 Kilo Gewicht, welche während der Beobachtung an einem rotirenden Faden aufgehängt erkaltet, verschiebt aus einer Entfernung von  $\frac{1}{3}$  Meter den Index um 3 bis 5 Millimeter.

Anders ein Lichtbündel, welches stark brechbares Licht enthält. Ich glaubte anfangs, meinen Apparaten große Dimensionen geben zu müssen, und wählte für das erste Instrument Kugeln von 10 Centimeter Durchmesser bei einer Capillaren von  $\frac{3}{4}$  Millimeter Weite. In die Februarsonne gebracht, zeigte dasselbe eine sofortige Verschiebung des Index, die mehr als die ganze Länge der Capillaren, d. h. *mehr als  $\frac{1}{2}$  Meter* betrug, was mich veranlaßte, zu kleineren Maaßen überzugehen. Ein solches kleines In-

strument zeigte nun im Sonnenlicht folgendes Verhalten: (die Zahlen wachsen in der Richtung vom Chlor zur Luft, sie bedeuten nahezu Millimeter).

	Stellung des Index.	Verschiebung.
Apparat im Schatten	29	
- im Sonnenschein	68	39
- hinter einem rothen Glase	32	3
- hinter einem blauen Glase	56	27
- hinter einem dunkelblauen Gl.	52 — 55	23 — 26
- im Sonnenschein	73	44
- im Schatten	30	1

Wie man sieht, löscht das rothe Glas die Wirkung der Sonne fast völlig aus, das blaue läßt  $\frac{2}{3}$  davon bestehen; ob es mehr oder weniger dunkel ist, macht dabei wenig Unterschied. Es zeigt sich deutlich, daß gerade die sehr brechbaren Strahlen von besonderem Einfluß auf den Apparat sind. Bei Anstellung der Versuche war windiges Wetter, welches kleine Wölkchen an der Sonne vorüberführte, im 5. Experiment und in dem Unterschiede zwischen dem 2. und 6. tritt die Einwirkung solcher Wölkchen hervor; in der That zeigt das Chlorthermoskop jeden die Sonne passierenden Cirrus durch eine kleine Schwankung an. Die Geschwindigkeit, womit die Bewegungen des Index den Variationen des Lichtes folgen, hängt von der Größe der Kugeln und der Weite des Capillarrohrs ab; sind die Kugeln nicht zu groß und beträgt die letztere mehr als 1 Millimeter, so beansprucht der Hauptstoß nur wenige Secunden; die genaue Einstellung bedarf natürlich etwas längerer Zeit. Die Schwefelsäure behufs leichter Beweglichkeit durch den Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  zu ersetzen, habe ich ganz unthunlich gefunden; derselbe liefert so unregelmäßige Nebenwirkungen, daß ich auch das eine, in meiner früheren Abhandlung citirte Experiment, wobei er gedient hat, hiermit zurückzuziehen zu müssen glaube, obgleich es bis jetzt nicht wesentlich außerhalb der Reihe der übrigen Versuche steht.

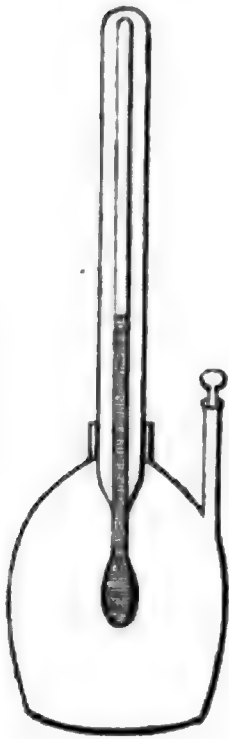
Auch gegen kräftiges diffuses Licht ist das Instrument empfindlich; die Ausschläge, welche etwa ein Viertel des Himmels (blau mit leichten Wolken) hervorbrachte, betrugen bei drei Versuchen 2 bis 7 Millimeter.

Das Chlorthermoskop fungirt so regelmässig, daß ich glaube, es wird sich aus ihm ein bequemes Meßinstrument für intensiv chemische Strahlungen, namentlich für die directe Strahlung der Sonne, machen lassen; das Nähere über seine Anwendung festzustellen, muß aber weiteren Untersuchungen vorbehalten werden. Interessante Andeutungen giebt es gelegentlich schon so; daß z. B. das Jahr 1871 ein so erbärmliches Weinjahr gewesen, dürfte gewiß nicht außer Zusammenhang damit stehen, daß ich in Bonn während des ganzen Augustes 1871 trotz täglichen Sonnenscheins nicht einen Ausschlag beobachtet habe, der nur die Hälfte derjenigen vom Februar 1872 erreicht hätte. Gewisse von Anderen festgestellte Thatsachen liefert es gleichfalls ohne Weiteres, so z. B. die sehr geringe chemische Wirkung der untergehenden Sonne.

Das Vorstehende im Verein mit meinen früheren Versuchen, bei denen das Prisma zur Anwendung kam, setzt die Thatsache außer Zweifel, daß das Chlor durch die hoch brechbaren Strahlen eine sehr merkliche Ausdehnung erleidet. Es handelt sich nun darum, die Natur dieser Ausdehnung kennen zu lernen. Die Größe derselben, wie sie im Chlorthermoskop hervortrat, ließ mich erwarten, daß sie, wenn sie auf Erwärmung beruhte, dies bei der Untersuchung mit dem Thermometer direct zu erkennen geben würde. Ich setzte daher zwei Thermometer, von denen das Eine in Luft, das Andere in Chlor getaucht war, den Sonnenstrahlen aus, und zwar unter folgenden Umständen: das angewandte Lichtbündel ging zuerst durch ein Wasserbad von 15 Centimeter Dicke und trat dann in ein zweites Wasserbad. In diesem befanden sich zwei Geißler'sche Piknometer von 40 Gramm Wassergehalt, die in der Mitte ein kleines Thermometer trugen; ihre

Form zeigt nebenstehende Figur. Eins, es soll ein für allemal *P* heißen, wurde mit Chlor, das Andere, *Q*, mit Luft gefüllt; den dichten Verschluss stellte eine äußerst

Fig. 1.



dünne Schicht eines Gemisches von Wachs mit Terpentin her. *P* wurde drei Wochen lang ins Licht gestellt, ehe ich damit experimentirte, damit die Insolution beim Versuche keine chemische Einwirkung mehr hervorriefe. Die Pycnometer wurden ohne Rücksicht auf die Temperatur, welche ihre Thermometer gerade zeigten, in das zweite Wasserbad getaucht und bestrahlt; beim Vergleichen der Resultate wurde angenommen, daß die Stellungen, welche sie nach längerem Stehen in nicht beleuchtetem Wasser annehmen, gleichen Temperaturen entsprechen. Selbstverständlich wurde das Wasser, in dem sie sich befanden, während der ganzen Beobachtung umgerührt. Der

Sonnenschein eines nicht kalten Winternachmittags diente zu den Versuchen und ergab Folgendes:

	<i>P</i> (Chlor)	<i>Q</i> (Luft)	Temp. d. Wasserbades.
Anfangsstellung			
der Thermometer:	10,6	11,2	11,3
Das Sonnenlicht wird zugelassen; die Thermometer zeigen:			
2 <sup>h</sup> 10	14,9	13,25	11,3
2 <sup>h</sup> 15	16,0	14,2	11,3
2 <sup>h</sup> 25	16,55	14,6	11,3
2 <sup>h</sup> 30	16,6	14,65	11,32
2 <sup>h</sup> 40	16,55	14,7	11,35

*P* und *Q* sind stationär geworden.

---

	Verdunkelung:		
2 <sup>h</sup> 50	13,6	12,55	11,2
3 <sup>h</sup>	11,6	11,2	11,1
3 <sup>h</sup> 10	10,8	10,9	11,05

Ruhe, der ein sehr langsames allgemeines Sinken folgt.



Um den Antheil zu eliminiren, welchen die Individualität der Piknometer an diesem Ergebniss haben könnte, wurde jetzt *P* mit Luft und *Q* mit Chlor gefüllt, und der Versuch ganz in derselben Weise wieder aufgenommen. Es ergab sich:

	<i>P</i> (Chlor)	<i>Q</i> (Luft)	Temp. d. Wasserbades.
Anfangsstellung	5,9	6,5	6,0

Das Sonnenlicht zugelassen; die Thermometer zeigen:

2 <sup>h</sup> 30	6,4	7,0	6,1
2 <sup>h</sup> 35	7,1	7,9	6,2
2 <sup>h</sup> 40	7,45	8,4	
2 <sup>h</sup> 45	7,65	8,7	6,4
2 <sup>h</sup> 50	7,8	8,95	
2 <sup>h</sup> 55	7,97	9,07	6,5
3 <sup>h</sup> 0	8,0	9,15	6,6

*P* und *Q* sind stationär geworden.

Verdunkelung.

3 <sup>h</sup> 5	7,6	8,6	6,65
3 <sup>h</sup> 10	6,9	7,6	6,6
3 <sup>h</sup> 20	6,7	7,3	
3 <sup>h</sup> 25	6,7	7,2	6,5

Ruhe, wie oben.

Die Grade sind Centesimalgrade, die Hundertel geschätzt.

Es ergibt sich aus dem Vorstehenden für die stationäre Temperaturerhöhung, welche durch die Insolation hervor-  
gebracht wurde:

für *P* mit Chlor  $16,55 - 10,8 = 5,75$

für *Q* mit Luft  $14,7 - 10,9 = 3,8$

Differenz 1,95, Quotient  $\frac{5,75}{3,8} = 1,5,$

für *P* mit Luft  $8,0 - 6,7 = 1,3$

für *Q* mit Chlor  $9,15 - 7,2 = 1,95$

Differenz 0,66, Quotient  $\frac{1,95}{1,3} = 1,5.$

Die Vertauschung der Piknometer schließt jeden Einwand, der sich auf die mangelhafte Vergleichbarkeit der Thermometer stützt, aus, und das Resultat lautet daher eben so deutlich, wie unerwartet:

Die stationäre Temperaturerhöhung, welche ein mit Chlor umgebenes Thermometer im Wasserbade durch die Wirkung eines zufällig gegebenen, schwachen, seiner ultrarothern Strahlen grösstentheils beraubten Sonnenscheins erfährt, ist  $1\frac{1}{2}$  mal so groß, wie die eines unter ganz gleichen Verhältnissen mit Luft umgebenen Thermometers; die Differenz ist von der Ordnung eines ganzen Grades.

Hieraus wäre dann weiter zu schliessen, daß die sogenannten chemischen Strahlen der Sonne im Stande sind, einem Chlorquantum von etwa 40 Cubikcentimetern im Wasserbad eine stationäre Temperaturerhöhung von der Ordnung eines ganzen Grades zu ertheilen.

Den üblichen Vorstellungen über die absolute Intensität der hochbrechbaren Strahlen widerstreitet dieser Satz so sehr, daß ich glaubte, ihn durch besondere Controlexperimente erhärten zu müssen. Zu diesen standen mir die Apparate, mit denen ich früher gearbeitet, nicht mehr zur Verfügung; auch hat seit dem November 1872, wo ich mich mit neuen Instrumenten versehen, die Sonne so sehr mit ihrer Gunst gekargt, daß ich die Versuchsreihen in ursprünglich projectirter Form noch nicht habe machen können; ich mußte mich mit abgekürzten Versuchen begnügen; diese aber reichen, wie ich glaube, vollkommen aus, um durch gegenseitige Controle mit den früheren die beobachtete Thatsache sicherzustellen.

Zwei Thermometer, von denen das Eine ein für alle Mal *A*, das Andere *B* heißen soll, wurden mittelst paraffinüberzogener Kautschukpfropfen in zwei Kochfläschchen von 55 bis 56 Cubikcentimeter Inhalt befestigt; ihre Gefäße reichten in die Mitte des bauchigen Theils und waren von den Pfropfen etwa 8 Centimeter entfernt. Zunächst wurde *A* mit Chlor, *B* mit Luft gefüllt und dann beide auf dem Boden einer Wanne mit Glaswänden befestigt;

die Scheiben der Wanne standen 10 Centimeter von einander ab. Hierauf wurde soviel von einer tiefblauen Kupferoxydammoniaklösung eingegossen, daß die Kochfläschchen ganz bedeckt waren, das Temperaturgleichgewicht annähernd abgewartet und das Ganze der Sonne ausgesetzt. Die correspondirende Stände der Thermometer, sowie die Anfangs- und Endtemperatur der Flüssigkeit wurden abgelesen. Folgende Tabelle giebt die Resultate; die erste Colonne enthält die Ablesung, wie sie in *A* gemacht wurden, die zweite, dieselben Ablesungen, ausgedrückt in Graden des Thermometers *B*; der Vergleich zeigte nämlich, daß zwischen 17° und 25° die Grade von *A* auf die von *B* zu beziehen waren durch die Formel

$$x = - 0,31 + 1,012 t.$$

worin *t*, die an *A* abgelesene Temperatur, *x* diejenige Temperatur bezeichnet, welche *B* unter denselben Umständen gezeigt haben würde. Die dritte Colonne giebt die Ablesungen an *B* selbst, ist also mit der zweiten unmittelbar vergleichbar: die Temperaturen der Flüssigkeit sind gleichfalls auf *B* reducirt. Vor jeder Ablesung wurde umgerührt; die Zehntelgrade sind gelesen, die Hundertel geschätzt.

<i>A</i> (Chlor)	<i>A</i> reducirt	<i>B</i> (Luft)
19,42	19,34	19,4
19,55	19,47	19,44
19,8	19,73	19,6
20,0	19,93	19,7
20,2	20,13	19,82
20,6	20,53	20,2
Anfangstemperatur der Flüssigkeit		19,4
Endtemperatur der Flüssigkeit		20,25

Man sieht, daß das in Luft eingeschlossene Thermometer der Temperaturzunahme der Flüssigkeit folgt, während das andere ihr merklich voranschreitet; die Differenz zwischen beiden steigt auf 0,33°.

Die Füllung wurde hierauf umgekehrt und das Experiment wiederholt.

Es ergab sich:

<i>A</i> (Chlor)	<i>A</i> reducirt	<i>B</i> (Luft)
20,3	20,23	20,35
20,1	20,03	20,26
20,2	20,13	20,45
20,3	20,22	20,56
20,65	20,59	20,95
21,0	20,94	21,33
21,4	21,35	21,8
21,85	21,8	22,2
23,20	22,97	23,3
Anfangstemperatur der Flüssigkeit		20,08
Endtemperatur der Flüssigkeit		23,1.

Das Ergebniss lautet demnach wie oben; der Unterschied zwischen *A* und *B* markirt sich schon, während die Flüssigkeit noch abkühlend wirkt, erhebt sich bald auf  $0,3^{\circ}$  und bleibt fortwährend über dieser Grösse. Ich hätte natürlich gewünscht, bis zum Stationairwerden beobachten zu können, aber es ist kein Tag gekommen, an dem die Sonne dies gestattet hätte. Das Paraffin der Stöpsel wurde während der Versuche vom Chlor leicht braun gefärbt, doch glaube ich nicht, dass die dadurch producirt Wärme auf die Thermometer habe wirken können.

Hierauf wurden die Versuchsreihen wiederholt, nachdem die blaue Flüssigkeit durch eine hochgelbe Lösung von Kaliumbichromat ersetzt war: in den Differenzen der Thermometerstände, welche sich dabei ergaben, war keine Regelmässigkeit zu Gunsten des Chlors mehr zu beobachten, auch überschritten sie nicht  $0,7^{\circ}$ .

Sonach darf man als experimentell bewiesen betrachten, *„dass die blauen, violetten und übevioletten Strahlen des Sonnenlichtes im Stande sind, einem Chlorquantum eine stationäre Temperaturerhöhung von der Ordnung eines ganzen Grades zu ertheilen.“*

Es braucht nun nicht erst hervorgehoben zu werden, wie fremdartig dies Resultat ist. Vergleicht man die hier beschriebene calorische Leistung der chemischen Strahlen

mit alle dem, was frühere Beobachtungen an der Thermosäule über deren absolute Intensität festgestellt haben, so sollte man an ihrer Möglichkeit zweifeln. Dennoch läßt sie sich durch nähere Betrachtung der begleitenden Umstände dem System der bekannten Erscheinungen vollständig einreihen.

Wird irgend ein Körper, dessen Absorptionscoëfficient  $\alpha$  ist, von einer Strahlung mit der Intensität  $J$  getroffen, so läßt sich das Wärmequantum, welches er in jedem Zeittheilchen  $dt$  aus ihr entnimmt, ausdrücken durch ein Product

$$J \alpha M dt,$$

wo  $M$  eine von der Gestalt und Lage des Körpers abhängige Constante ist. In demselben Zeittheilchen erleidet er Wärmeverluste, theils durch Strahlung, theils durch Leitung und Arbeitsleistung. Ist seine Temperatur um die Gröfse  $\Delta T$  über das Mittel der Umgebung erhöht, ist sein Emissionscoëfficient  $\epsilon$  und  $N_1$  eine von seiner Gestalt und Lage abhängige Constante, so beträgt der Ausstrahlungsverlust

$$\Delta T \cdot \epsilon \cdot N_1 dt.$$

Der Leitungs- und Arbeitsverlust richtet sich gleichfalls nach dem Werth von  $\Delta T$ ; beide zusammen sollen unter ein Produkt von der Form

$$\varphi (\Delta T) \cdot N_2 \cdot dt$$

wo  $\varphi$  ein Functionszeichen,  $N_2$  eine weitere Constante bedeutet. Das Gleichgewicht tritt ein, wenn Einnahme und Verluste einander gleich sind

$$J \alpha M = \Delta T \epsilon N_1 + \varphi (\Delta T) N_2. \quad (1)$$

Bei der Thermosäule ist  $\varphi (\Delta T) N_2$  beträchtlich; die Ableitung geschieht durch compacte Metallmassen, und der Strom stellt eine Arbeitsleistung der Wärme dar, welche eben dazu dient, deren Anwesenheit sichtbar zu machen. In unserem Falle aber, beim Chlor, ist die Leitung sehr gering und die äußere Arbeit<sup>9</sup> fehlt vollständig,  $\varphi (\Delta T) N_2$  ist daher eine sehr kleine Gröfse. Wäre die-



selbe ganz zu vernachlässigen, so würde Gleichung (1) sich vereinfachen in

$$J \alpha M = \Delta T \epsilon N, \quad (2)$$

woraus

$$\Delta T = J \frac{\alpha}{\epsilon} \cdot \text{Const.} \quad (3)$$

So wie sie ist, wird man sie hinreichend berücksichtigt haben, wenn man schreibt

$$\Delta T = J \frac{\alpha}{\epsilon} \cdot \text{Const.} - v$$

wo unter  $v$  eine kleine, die Ordnung von  $J \frac{\alpha}{\epsilon} \text{Const.}$  nicht wesentlich ändernde GröÙe verstanden wird. Dieser Werth also,  $\frac{J \alpha}{\epsilon} \cdot \text{Const.}$ , zieht die Betrachtung vornehmlich auf sich.

Sein veränderlicher Factor  $J \frac{\alpha}{\epsilon}$  hat nun Eigenschaften, welche für gewöhnlich wenig, beim Chlor aber mit Gewicht in Betracht kommen. Um dieselben zu erkennen, theilen wir  $J$ ,  $\alpha$  und  $\epsilon$  in Summanden, die sich auf die verschiedenen Farben beziehen; für unsern Fall genügt die Theilung in zwei, von denen der eine die wenig brechbaren, vulgo Wärmestrahlen, der andere die sehr brechbaren, jenseit des Grün liegenden Wellen umfaßt. Wir verstehen unter  $J_r$ ,  $\alpha_r$  und  $\epsilon_r$  Intensität, Absorptions- und Emissionscoefficient für lange, unter  $J_v$ ,  $\alpha_v$  und  $\epsilon_v$  dieselben GröÙen für kurze Wellen; an die Stelle von  $J \frac{\alpha}{\epsilon}$  tritt demnach

$$\frac{J_r \alpha_r + J_v \alpha_v}{\epsilon_r + \epsilon_v}$$

Beschränken wir uns auf den Fall, wo der betrachtete Körper von gewöhnlicher Temperatur ist, so ist  $\frac{\epsilon_r}{\alpha_r}$  und  $\epsilon_v$  selbst eine verschwindend kleine GröÙe: es werden nur dunkle Strahlen ausgesandt; demnach reducirt sich der Ausdruck auf

$$\frac{J_r \alpha_r + J_v \alpha_v}{\epsilon_r}$$

Die Strahlungen, mit denen man gewöhnlich arbeitet, sind nun solche, in denen  $J_r$  gegen  $J_e$  sehr stark entwickelt ist; wir setzen eine derartige voraus. Dann sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1)  $\alpha_r = \alpha_e = 1$ , Fall des vollkommen schwarzen Körpers, den man früher in der beruhten Vorderfläche einer Thermosäule nahe erreicht zu haben glaubte. Aus

$$\frac{J_r \alpha_r + J_e \alpha_e}{\epsilon_r}$$

wird einfach  $\frac{J}{\epsilon_r}$ : die Erwärmung ist der Intensität proportional, ohne Rücksicht auf die Farbe der Strahlung.

2)  $\alpha_r = \alpha_e = k$ , wo  $k$  irgend einen ächten Bruch bezeichnet; ist dem Vorigen darin ähnlich, daß die Farbe keinen Einfluß übt.

3)  $\alpha_r \gtrless \alpha_e$ .

In diesem Falle ist  $J_r \alpha_r + J_e \alpha_e$  nicht mehr einfach der Gesamtintensität ( $J_r + J_e$ ) proportional, sondern diejenige Farbe wirkt verhältnißmäßig stärker, für welche  $\alpha$  größer ist.

a)  $\alpha_r < \alpha_e$ ; dann wird, da ohnehin  $J_r$  viel größer als  $J_e$  ist,  $J_r \alpha_r$  gegen  $J_e \alpha_e$  unbemerkt bleiben, noch mehr als dies schon in 1) und 2) der Fall ist; das Resultat hängt also wesentlich von  $J_r$  ab.

b)  $\alpha_r < \alpha_e$ . Dieser Fall interessirt uns besonders. Es sey zunächst der Unterschied zwischen  $\alpha_r$  und  $\alpha_e$  nicht sehr groß; das ist der Fall vieler dunkel gefärbten Substanzen, u. A. (nach Tyndall) des Rufses, also der gewöhnlichen Thermosäule. Die resultirende Erwärmung ist nicht genau der Intensität proportional, sondern die sehr bréhbaren Strahlen wirken etwas stärker, als ihnen zukäme,  $\frac{J_r \alpha_r}{J_r \alpha_e} > \frac{J_r}{J_e}$ . Indessen, bei der übermächtigen Gröfse von  $J_r$  bleibt  $J_r \alpha_r$  dennoch sehr klein gegen  $J_e \alpha_e$ , und für gröbere Instrumente hängt das Ergebnifs nach wie vor von  $J_r$  allein ab.

Anders, wenn, wie wir jetzt annehmen wollen,  $\alpha$ , außerordentlich klein gegen  $\alpha_r$  ist. Dann kann  $J, \alpha$ , auch gegen  $J, \alpha_r$  klein werden, die Proportionalität mit der Intensität hört ganz auf, und die resultirende Erwärmung hängt zum großen Theil oder fast ganz von  $J$ , ab. Zugleich aber wird wegen der Kleinheit von  $\alpha$ , nach dem Kirchhoff'schen Gesetz auch  $\epsilon$ , eine sehr kleine Größe und  $J, \frac{\alpha_r}{\epsilon}$  kann daher einen Werth erlangen, der zu dem Betrage von  $J$ , in gar keinem Verhältniß steht.

Das ist der Fall beim Chlor; es absorbirt die hochbrechbaren Strahlen sehr vollständig; indem es sie aber in Wärme verwandelt, bildet es aus ihnen Wärme von niedriger Temperatur, welche nur in Form von langen, dunklen Wellen ausgestrahlt werden kann; für diese ist sein Emissionscoefficient sehr gering (Tyndall), die verschluckte Wärme kann also nur äußerst langsam wieder ausgestrahlt werden, sie sammelt sich an und bringt eine merkliche Temperaturerhöhung hervor.

Somit ist die auf den ersten Blick höchst überraschende Beobachtung, daß das Chlor durch die hochbrechbaren Strahlen der Sonne um sehr merkliche Beträge erwärmt werden kann, erklärt. Aehnliche Erscheinungen lassen sich für andere Körper voraussagen. Die Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff z. B. verhält sich nach Tyndall gegen das gesammte sichtbare Spectrum ebenso, wie Chlor gegen den Theil jenseits des Grün; bezieht man  $\alpha$ , auf die sichtbaren,  $\alpha_r$  auf die ultrarothten Strahlen, so ist die ganze obige Betrachtung auf dieselbe anwendbar: die sichtbaren Strahlen müssen in ihr eine unverhältnißmäßige Temperaturerhöhung hervorbringen, und es wird leicht seyn, Versuche zusammenzustellen, die zugleich zur Evidenz bringen 1) daß die genannte Flüssigkeit von der Strahlung z. B. einer elektrischen Lampe nur 1 pCt. absorbirt, und 2) daß sie sich durch dieses eine Procent, wenn die Ableitung möglichst ausgeschlossen ist, eben so stark erwärmt, wie andere Substanzen durch einen großen Theil des durch-

gehenden Restes. Mir fehlen die Aparate, um diesen Nachweis zu führen.

Auch der Ruß unterliegt derselben Betrachtung; nach Tyndall läßt er die längsten ultrarothten Wellen durch; bei einer Temperatur also, wo ein vollkommen schwarzer Körper nur solche ausstrahlt, würde er sich gegen Roth und nächstliegendes Ultraroth ähnlich verhalten, wie Chlor gegen Blau. Hieraus und aus den oben unter 3b gemachten Bemerkungen ergibt sich im Vorbeigehen, daß die übliche Annahme, die Angaben der Thermosäule seyen nur von der absoluten Intensität, nicht von der Farbe der auffallenden Strahlen abhängig, nicht stricte zulässig ist; ob die Fehler, welche sie herbeiführt, merklich werden können, bedarf einer besonderen Prüfung, wie denn überhaupt die obigen Bemerkungen allgemeinere Bedeutung haben und weiterer Ausführung fähig sind.

Wir kehren zum Chlor zurück. Es ist klar, daß die Thermometer in den beschriebenen Versuchen nicht genau die Temperatur ihrer nächsten Umgebung anzeigen; vielmehr ist ihre eigene Strahlung für sie ein Grund zur Abkühlung. Daraus folgt erstens für die Praxis, daß man möglichst kleine Thermometer anzuwenden habe, und zweitens für die Versuchsergebnisse, daß die betrachteten Differenzen kleiner sind, als die wahren Differenzen zwischen dem Chlor und der umspülenden Flüssigkeit. Die Zahlenwerthe  $1,95^{\circ}$ ;  $0,66^{\circ}$ ;  $0,3..^{\circ}$ ; welche ich für die Temperaturüberschüsse des Chlors in den verschiedenen Versuchsreihen erhielt, sind nur als rohe, und zwar zu kleine, Annäherungen zu betrachten.

Wir erörtern zunächst die Frage, ob sie mit den am Chlorthermoskop beobachteten Ausdehnungen der Größe nach sich vergleichen lassen. Ein willkürlich ausgewählter Versuch mit dem letzteren aus dem Februar 1871 zeigte eine Verschiebung des Index von 48,2 Millimetern. Die Chlorkugel des Instruments war vor der Füllung ausgemessen; sie faßte 91,7 Cubikcentimeter, der Durchmesser des Capillarrohres betrug 0,8 Millimeter, sein Querschnitt

demnach 0,50 □ Millimeter und obige 48,2 Millimeter repräsentiren daher eine Ausdehnung von 0,241 Cubikcentimeter gleich 0,0026 des Kugelinhalts. Darf man annehmen, die beiden mit Gas erfüllten Räume  $A + a$  und  $B + b$  (siehe oben, Beschreibung) seyen einander gleich und der Betrag der Ausdehnung sey so gering, daß sein Quadrat verschwindet — und diese Bedingungen sind für unsere Zwecke hinreichend erfüllt — so zeigt eine einfache Rechnung<sup>1)</sup>, daß die Verschiebung des Index gerade doppelt so groß seyn würde, wenn die Kugel  $B$  durch die freie Luft ersetzt wäre; sie würde demnach 0,0052 des Inhaltes von  $A$  ausmachen, d. h. sie entspricht einem Temperaturüberschuß von etwa  $1,4^\circ$  C. Dieser Werth ist von derselben Ordnung, wie die mit den Piknometern erhaltenen.

Ich habe mich vergeblich bemüht, Methoden zu ersinnen, welche zu einer präzisen Beantwortung der Frage

- 1) Man denke sich zwei Volumina Gas, jedes gleich  $v$ , mit einander in Verbindung gesetzt und durch einen Index von einander geschieden; der Druck in beiden sey  $p$ . Tritt auf der einen Seite eine Vermehrung desselben um eine kleine Größe  $dp$  ein, so erfolgt unter Verschiebung des Index eine entsprechende Vermehrung des Volumens um eine kleine Größe  $dv$ , während das zweite Volumen um dieselbe Größe  $dv$  vermindert wird. Der Druck in dem ersten stellt sich dadurch auf  $(p + dp) \cdot \frac{v}{v + dv}$ , der im zweiten auf  $\frac{v}{v - dv}$  und

$$(p + dp) \frac{v}{v + dv} = p \frac{v}{v - dv}$$

wird die Bedingung des Gleichgewichts. Hieraus ergibt sich

$$v dp - p dv - dp dv = p dv.$$

Das Glied  $dp dv$  ist von derselben Ordnung wie  $dv$ , also zu vernachlässigen, somit bleibt

$$v dp = 2 p dv$$

$$dv = \frac{v}{2p} dp$$

Dagegen würde, wenn das zweite Volumen unendlich groß, die Ausdehnung des ersten also ungehindert wäre, die Gleichgewichtsbedingung lauten

$$v dp = p dv$$

$$dv = \frac{v}{p} dp$$

also für  $dv$  den doppelten Werth ergeben.



führen könnten: „Reicht die Erwärmung, welche das Chlor im sehr brechbaren Lichte erfährt, hin, um die an ihm beobachtete Ausdehnung zu erklären, oder nicht?“ Sowohl die genaue Deutung von Thermometerversuchen, wie die beschriebenen, als auch die Untersuchung durch alle anderen Arten der Messung, welche sich mir darbieten wollten, setzt die Erfüllung von Bedingungen voraus, die ich nicht realisiren konnte. Namentlich zeigte sich stets, daß es zum Gelingen der Bestimmung erforderlich seyn würde, den Betrag der Abkühlung, welchen eine über das Mittel ihrer Umgebung erwärmte Chlormenge durch Leitung erfährt, auszusondern und mit einer Genauigkeit zu erkennen, die mir bis heute unerreichbar scheint. Ich mußte mich also damit begnügen, die rohen Ergebnisse, welche ich bisher aufgezählt, für die Lösung des Problems zu verwenden; nach ihnen lautet das Resultat:

*Das Chlor erfährt durch die sehr brechbaren Strahlen eine Ausdehnung und eine Erwärmung; nach den mit dem Thermometer angestellten Versuchen ist kein Grund vorhanden, der ersteren eine andere Ursache als der letzteren zuzuschreiben.*

Der Name „Chlorthermoskop“ für die beschriebene Modification des Differential-Thermometers ist damit gerechtfertigt. Daß ich die Ausdehnung des Chlors auf Grund einer a priori gemachten Hypothese über ihre Natur gefunden, berechtigt nicht dazu, die Vermuthung, es sey neben der Erwärmung noch Platz für die in jener Hypothese angenommene Ursache, die Zersetzung der Moleküle, übrig, als durch die weiteren Versuche unterstützt zu betrachten.

Zu bemerken ist hier übrigens noch Folgendes: die theoretischen Erwägungen, durch welche die verhältnißmäßig sehr bedeutende Temperaturerhöhung des Chlors erklärt wurde, bleiben auch dann noch gültig, wenn die Erwärmung desselben nicht direct, sondern indirect, durch Vermittelung einer vorübergehenden Arbeit des Lichtes geleistet wird. Man denke sich z. B., daß das Licht eine

Anzahl der Moleküle  $\text{Cl}^2$  auflockere, daß diese Moleküle sich gelegentlich wieder vereinigen, und daß, nachdem die Einwirkung der Strahlen einige Zeit gedauert, ein stationärer Zustand erreicht werde, in dem während jedes Zeittheilchens eben so viel Moleküle an einigen Stellen aufgelockert werden, wie sich an anderen wieder fest vereinigen. Von der lebendigen Kraft der ankommenden Lichtwelle wird dann irgend ein Theil  $\lambda$  zur Arbeit des Auflockerns verwendet; in derselben Zeit wird aber an den Orten, wo die Wiederbefestigung der Atome geschieht, genau dieselbe Arbeit  $\lambda$  in Form von Verbindungswärme frei, so daß in Summa jedes Zeittheilchen eben so viel Wärme liefert, als ob die Lichtstrahlen sich direct in Wärme umgesetzt hätten. Aehnliches gilt für jede Arbeit, deren Resultate sich nicht in's Unbegrenzte in dem bestrahlten Körper anhäufen.

Ich glaube allerdings, daß die Annahme, das Licht lockere die Chlormoleküle, immer noch viel für sich hat. Der Glaube, daß man in der Ausdehnung des Gases die wirkliche Zersetzung einer großen Zahl von Molekülen direct beobachte, ist nach dem Inhalt des Vorangehenden fallen zu lassen; die Möglichkeit, daß eine bloße Lockerung, vielleicht auch hie und da eine Zersetzung eintrete, wird jedoch dadurch nicht berührt. Und es giebt rein chemische Erwägungen, welche meines Erachtens hinreichen, dieser Möglichkeit den Rang einer annehmbaren Hypothese zu geben. In meiner früheren Abhandlung habe ich bereits erörtert, wie einfach sich die Wirkung des Lichtes auf die chemische Activität des Chlors erklärt, wenn man die genannte Annahme macht; die dort angeführten Gründe haben allgemeinere Gültigkeit, und die für das Chlor aufgestellte Vermuthung ist ein Theil eines Gedankens von weiterem Umfange, den ich zum Schlusse hinstelle, um ihn für sich und für seinen speciellen Theil, die Lockerung der Chlormoleküle, reden zu lassen.

Nach Clausius und Anderen nimmt man allgemein an, daß die Moleküle der meisten einfachen Körper aus

zwei oder mehr Atomen bestehen. Daraus ergeben sich sofort zwei wichtige Folgerungen:

1) Dafs die beobachteten sogenannten Verbindungswärmen nur Differenzen der wahren Verbindungswärmen sind.

2) Dafs zur Bildung einer Verbindung aus den Elementen im Allgemeinen eine vorgängige Zersetzung dieser Elemente nöthig ist, und dafs dieser Umstand es erklärt, wie zwei Elemente, z. B.  $\text{O}$  und  $\text{S}$ , trotz lebhafter Verwandtschaft ungestört nebeneinander bestehen können, wenn nicht ein Anstofs, und zwar ein Anstofs von trennendem Character gegeben wird. Wenn zwei Verbindungen, wie  $\text{S O}_2$  und  $\text{C H}_4$ , ohne sich anzugreifen, neben einander bestehen, obgleich  $\text{C}$  und  $\text{H}$  zu  $\text{S}$  und  $\text{O}$  lebhaftere Verwandtschaft besitzen, so zweifelt Niemand daran, dafs eben die zwischen  $\text{S}$  und  $\text{O}_2$  einerseits, zwischen  $\text{C}$  und  $\text{H}_4$  andererseits thätigen Kräfte die Stabilität der einmal vorhandenen Verbindungen aufrecht halten, dafs  $\text{S}$  den Kohlenstoff oder Wasserstoff nicht ergreift, weil es vom Sauerstoff festgehalten wird, und umgekehrt. Sind aber zwei einfache Körper gegeben, so ist offenbar dasselbe der Fall:  $\text{S}_2$  und  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  bestehen neben einander, weil die Anziehungen  $\text{S} - \text{S}$ ,  $\text{O} - \text{O}$ ,  $\text{H} - \text{H}$  und  $\text{Cl} - \text{Cl}$  die Einwirkungen  $\text{S} - \text{O}$  und  $\text{H} - \text{Cl}$  nicht zu Stande kommen lassen; soll die Verbindung erfolgen, so mufs eine Lockerung in wenigstens Einem der vorhandenen Moleküle eintreten. Bei den meisten Substanzen ist die Entzündungswärme des Agens, welches diese Lockerung leistet, wie beim Chlorknallgas, auch das Licht. Ob eine wirkliche Spaltung oder nur eine Schwächung des Zusammenhanges erforderlich ist, kann *a priori* nicht entschieden werden; die letztere ist im Allgemeinen wahrscheinlicher. Träte beim Chlor eine wirkliche Spaltung ein, so ist zu vermuthen, dafs eine Nachwirkung im Dunkeln existiren müfste. Die Experimentatoren haben bekanntlich über diesen Punkt verschiedene Ansichten geäußert; mir scheint, dafs Bunsen's Versuche den Ausschlag geben; sie sprechen gegen die Nachwirkung, also gegen die völlige Zersetzung. Die

im Vorstehenden gegebenen Erwägungen erweisen sich sofort als fruchtbar. Schreibt man z. B. dem Stickstoff die Eigenschaft zu, daß seine Moleküle  $N_2$  durch bedeutende Kräfte in ihrem Bestande erhalten werden, so hat man eine möglichst einfache Erklärung für eine ganze Reihe von Thatsachen, z. B. daß der freie Stickstoff  $N_2$  sehr träge ist, während der einmal in Verbindung befindliche eine Menge von Verwandtschaften zeigt, zweitens, daß die stickstoffhaltigen Verbindungen sich oft explosiv zersetzen (beruht auf der Wärmemenge, welche die Verbindung  $N-N$  liefert); ferner, daß ein Doppel-Stickstoff so vielfach als Bindeglied in den „Diazokörpern“ vorkommt, usw. Im Gegensatze zu ihm scheint der Wasserstoff eine geringe Verbindungswärme  $H-H$  zu besitzen und daher läßt er sich ohne Widerstand in Verbindungen einführen, wenn nur der ihm dargebotene Körper freie Activität besitzt, deshalb genügt auch die Lockerung der Chloratome, um in dem Gemenge  $Cl_2 + H_2$  die Verbrennung einzuleiten.

Paris, 20. Juni 1873.



# ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

Bd. VI.

ERGÄNZUNG.

St. 4.

---

## I. *Optische Untersuchungen einiger Reihen isomorpher Substanzen; von Haldor Topsoe und C. Christiansen.*

(Von den HH. Verf. gemachter und in den *Ann. de chim. et de phys.* 1874 T. I veröffentlichter Auszug aus der Original-Abhandlung in den Schriften der königl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften, die wegen ihres grossen Umfangs (155 Seiten 4<sup>o</sup>) nicht für die Annalen geeignet ist.)

---

Bekanntlich hat De Senarmont eine Reihe optischer Untersuchungen unternommen, um zu entscheiden, ob eine krystallographische Isomorphie eine optische Analogie bedinge. Als Resultat seiner Arbeit ergab sich, daß eine solche Analogie nicht stattfindet. Er selbst sagt: „Die bedingenden Ursachen der geometrischen Form sind von anderer Ordnung als die Ursachen, welche die optisch doppelt-brechenden Eigenschaften bedingen, weil diese Form in ganzen Gruppen von isomorphen Substanzen dieselbe bleibt, während die optischen Eigenschaften in ihren wesentlichen Elementen nicht bloß quantitative Modificationen erleiden, sondern eine vollständige Umkehrung ihrer relativen GröÙe.“

Indefs begnügte sich De Senarmont mit der Bestimmung des Winkels der optischen Axen, des Charakters der Doppelbrechung, und der Lage der Elasticitätsaxen in Bezug auf die der krystallographischen Axen. Im Allgemeinen hat er nicht die Refraktionsindexe berücksichtigt, jedoch mit Ausnahme einiger mittleren Indexe. Die Unzulänglichkeit der durch partielle Untersuchungen erhaltenen Resultate mußte neue Forschungen hervorrufen, welche besonders die Bestimmung der optischen Constanten ins Auge faßten, um so die Frage in ihrem



wahren Lichte zu erblicken, und das Wesentliche von dem Zufälligen zu unterscheiden; allein obgleich seitdem eine große Anzahl Untersuchungen von verschiedenen Seiten unternommen worden ist, von Descloizeaux, Grailich, v. Lang, Schrauf, usw., ist man doch noch nicht zu einer endgültigen Lösung der Aufgabe gelangt. Zwar zählen die auf optischem Wege untersuchten Substanzen nach Hunderten; allein nur eine sehr beschränkte Anzahl ist vollständig untersucht worden und nur ein äußerst geringer Theil von diesen gehört zu den isomorphen Substanzen. Mithin ist die Aufgabe da geblieben, wo De Senarmont sie gelassen hat. Die seitdem erlangten Resultate haben nur seine Folgerungen bestätigt, nämlich: daß die Orientirung und der Winkel der optischen Axen nicht analog sind in den isomorphen Substanzen, und daß folglich eine Relation zwischen ihrer Zusammensetzung, ihrer Krystallform und ihren optischen Eigenschaften keineswegs erwiesen ist.

Die nachfolgenden Untersuchungen haben sämmtlich isomorphe Substanzen zum Gegenstand, sorgfältig aus verschiedenen Reihen zwischen denselben Elementen genommen, und, so weit es uns gestattet war, aus verschiedenen parallelen Reihen. Der Zweck unserer Arbeit war, ein Studium der optischen Phänomene zu geben, so genau und so vollständig wie es die Umstände gestatteten.

In Betreff der von uns angewandten Methoden zur Schleifung der Platten und Prismen und zur Bestimmung der Refractionsindices begnügen wir uns mit folgenden Angaben:

*Zubereitung der Platten.* — Anlangend die zur Bestimmung des Winkels der optischen Axen und der Orientirung ihrer Ebene bemerken wir, daß sie auf solche Weise aus den Krystallen geschnitten wurden, um in Bezug auf die Zonen und auf die natürlichen Flächen bestimmt zu seyn, und daß der Parallelismus ihrer Flächen durch ein Sphärometer geprüft wurde. Offenbar ist es nicht möglich, bei kleinen Krystallen von schlechter Configuration

durch Schneiden aus freier Hand zu einem hohen Grad von Genauigkeit zu gelangen; auch hat in Wirklichkeit eine solche Genauigkeit nur in dem Falle Werth, daß die Platten zur Beobachtung der Ringe angewandt werden, weil bei der Bestimmung des Winkels der optischen Axen leichte Fehler kaum merklich sind.

*Zubereitung der Prismen.* — Anderseits hatte es auch bedeutende Schwierigkeit, die zur Bestimmung der Indexe erforderlichen Prismen zu bilden. Am vortheilhaftesten würde es seyn, die natürlichen Flächen des Krystalles anzuwenden; allein diese in neuerer Zeit am meisten gebräuchliche Methode ist nur in dem Falle anwendbar, wo man die Substanzen nach der Leichtigkeit auswählt, mit welcher sie sich zu optischen Untersuchungen eignen, ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung. Wenn sich dagegen die Untersuchungen, wie in dem uns beschäftigenden Fall, auf Substanzen von einer bestimmten Zusammensetzung beziehen, abgesehen von ihrem mehr oder weniger anziehenden Aeufsern, so ist es der Zufall allein, welcher entscheidet, ob man Prismen gebildet aus der Combination natürlicher Flächen anwenden könne. In der That sind diese sehr häufig entstellt durch Streifen und solche Krümmungen, daß die aus ihnen gebildeten Prismen entweder kein Spectrum geben, oder eine Anzahl derselben, während anderseits Flächen von hinreichendem Glanz durch ihre Vereinigung oft einen so grofsen Winkel geben, daß die Strahlen darin eine totale Reflexion erleiden.

Mithin mußte man im Allgemeinen die Prismen auf künstlichem Wege bilden, der kürzlich folgender war. Durch sanftes Abschaben bildete man ein Prisma von zweckmäfsiger Lage und zweckmäfsigem Winkel, dann ebnete man die unregelmäfsigen und gekrümmten Flächen, indem man sie mit oder ohne Smirgel auf einem mit Oel befeuchteten Planglase schliff. Durch Messungen mit einem Wollaston'schen Goniometer gab man dem Prisma seine Lage gegen die krystallographischen Axen, wobei man sich der natürlichen Flächen bediente, die man in

hinreichender Zahl unangetastet gelassen hatte, um darnach die künstlichen Flächen zu bestimmen. In den ziemlich seltenen Fällen, wo das Prisma eine Richtung haben mußte, deren genaue Bestimmung mittelst natürlicher Flächen unmöglich war, oder vielmehr diese gänzlich fortgenommen werden mußten, um ein brauchbares Prisma herzustellen, schloß man zuvörderst eine künstliche Fläche, die zur Orientirung der Flächen des Prismas diente.

Nachdem die Prismen in der verlangten Richtung geschnitten worden, polirte man ihre Flächen oder bekleidete sie mit Glasplatten. Die erstere Methode, die nur bei Prismen von gewisser Größe anwendbar ist, scheint natürlich der zweiten vorzuziehen zu seyn; allein eine genauere Prüfung ergibt, daß die Befolgung der ersteren Methode eine Unmöglichkeit ist. Durch das Poliren nämlich runden sich die Flächen etwas ab, so daß sie keine scharfen Bilder mehr geben; überdies kann die Politur bei allen künstlichen Krystallen nur einen so geringen Grad von Vollkommenheit erreichen, daß die Spectra sich vollständig verwischen und daher nichts festes zur Regulirung der Orientirung darbieten. Demzufolge haben wir stets eine andere Methode befolgt, die darin bestand, daß wir die künstlich geschnittenen Flächen mit ebenen Platten von dünnem Glase bekleideten, welche mittelst einer ätherischen Lösung von Canadabalsam, mit oder ohne Zusatz von etwas Mastix, und in einzelnen Fällen mittelst etwas Zimmtöl, vollständig an den geschnittenen Flächen festsaßen. Alsdann gaben die Prismen im Allgemeinen sehr gute Spectra; indeß konnte man doch noch die Frage aufwerfen, ob sie in diesem Zustande die wahren Brechungsindexe der Substanz gäben. Hier ist es offenbar absolut nothwendig, daß die künstlichen Flächen und die Deckgläser vollkommen eben seyen, und überdies, daß man von dem Klebmittel nur ein Minimum anwende. Wenn man in dieser Hinsicht nicht die größte Vorsicht und die größte Genauigkeit anwendet, ist es sicher un-

möglich diese Methode zu befolgen; wenn man aber diese Bedingung stets im Auge behält, ist sie gewiß den anderen Methoden vorzuziehen, die gleichfalls die Anwendung künstlicher Flächen erfordern. Um darzulegen, welchen Grad von Genauigkeit wir erreicht haben, brauchten wir uns nur auf die vortreffliche Uebereinstimmung der bei einer großen Anzahl von Prismen aus derselben Substanz gefundenen Brechungsindexe zu berufen; allein um auf eine positivere Weise die Genauigkeit zu erweisen, welche man bei sorgfältiger Befolgung dieser Methode erlangen kann, wollen wir die Aufmerksamkeit auf einige Versuche lenken.

Beim schwefelsauren Kali und salpetersauren Baryt wurden die Brechungsindexe sowohl mit künstlichen, als natürlichen, auf den Flächen vollkommen polirten Prismen bestimmt. Die Resultate waren:

		Flächen		
		natürliche	natürliche	künstliche
$K^2SO^4$	$C$ . . .	1,4960	1,4965	1,4960
	$D$ . . .	1,4984	—	1,4981
	$F$ . . .	1,5032	1,5029	1,5032

		Flächen		
		natürliche	künstliche	künstliche
$Ba N^2O^6$	$C$ . . .	1,5657	1,5666	1,5665
	$F$ . . .	1,5821	1,5831	1,5820

Wir können also behaupten, daß unsere Methode, mit Vorsicht ausgeführt, viel sicherer ist als die gewöhnliche, und daß unsere Brechungsindexe bis auf die dritte Decimale richtig sind. Um unsere Werthe fernerweitig zu prüfen, haben wir unsere Versuche in einem bisher unbekannten Maasse vervielfältigt; für die meisten Indexe haben wir drei Bestimmungen gemacht, für einige eine noch größere Anzahl. Ungeachtet der im Allgemeinen vortrefflichen Uebereinstimmung unserer Werthe, haben dennoch einige Substanzen Resultate gegeben, welche über die Grenzen, welche diese Methode mit sich führt, unter sich schwankten, z. B. das schwefelsaure Kali, das doppelt-



weinsaure Ammoniak und einige andere. Der Grund hiervon liegt ohne Zweifel in den Substanzen selbst, deren verschiedene Individuen verschiedene Brechungsindexe besitzen. In einigen einzelnen Fällen, z. B. beim doppeltweinsauren Ammoniak, rührt dies davon her, daß die Krystalle beständig aus der Juxtaposition von Individuen gebildet sind, die keine vollständig analoge optische Orientierung haben. Dies haben wir für das selensaure Kali erwiesen, indem wir daraus Platten winkelrecht gegen die brechenden Kanten schnitten, nachdem wir die Brechungsindexe bestimmt hatten. Diese Platten zeigten dann deutlich, daß die besagten Prismen aus mehreren verschiedenartig gelagerten Prismen bestanden. In solchen Fällen können offenbar die Bestimmungen niemals genau seyn. Allein auch in anderen Fällen, wo nicht vom Daseyn solcher krystallographischen Unregelmäßigkeiten die Rede seyn kann, finden sich ziemlich beträchtliche Unterschiede zwischen den Brechungsindexen verschiedener Individuen: somit scheint es einleuchtend, daß mehrere Substanzen Brechungsindexe haben, die innerhalb gewisser Gränzen schwanken, wahrscheinlich in Folge von Veränderungen in den Zuständen, welche bei der Krystallisation eines jeden Individuums obgewaltet haben. Daraus entspringt die unvermeidliche Nothwendigkeit, die Brechungsindexe bei einer möglichst großen Anzahl von Individuen zu bestimmen.

*Lichtquellen.* — Um die auf diese Weise geformten Prismen zu studiren, haben wir als Lichtquelle die mit Wasserstoff gefüllten Geißler'schen Röhren angewandt. Eine Rühmkorff'sche Maschine, erregt durch drei oder vier Bunsen'sche Elemente, machte diese Röhre stark leuchtend. Das Spectrum war sehr rein, bestand aus drei hellen Linien, einer im Roth, einer im Grün und einer im Blau. Die beiden ersteren coincidirten mit den Fraunhofer'schen Linien *C* und *F*; die dritte lag in der Nähe von *G*, wir haben sie mit *G'* bezeichnet, die beiden anderen dagegen mit *C* und *F*. Die beiden ersten *C* und *F*



waren stark leuchtend, die dritte  $G'$  war es aber nicht; daher war sie auch nur in einer relativ kleinen Zahl von Fällen sichtbar. Ueberdies bedienten wir uns des Lichtes einer gesalzenen Alkoholflamme; dieses Licht war zwar nicht so intensiv wie das der Wasserstofflinie  $C$ , konnte aber doch noch in den meisten Fällen beobachtet werden.

Die Wellenlängen der beobachteten Farben sind folgende:

$C$	.	.	.	$0^{\text{mm}},000656$
$D$	.	.	.	$0,000589$
$F$	.	.	.	$0,000486$
$G'$	.	.	.	$0,000439.$

Diese Lichtquellen sind den gewöhnlich angewandten weit vorzuziehen, wenigstens wenn man die Dispersion beobachten will. Sonnenlicht wandten wir nicht an; einerseits verhindert es die Beobachtungen zu jeglicher Stunde und an jeglichem Ort zu machen, und andererseits hat man selten so günstige Prismen zur Verfügung, daß man durch sie die Fraunhofer'schen Linien sehen kann; muß man seine Beobachtungen bloß auf Farben beschränken, ist man außer Stande, irgend eine Genauigkeit zu erreichen. Dasselbe gilt von anderen Procedures, wo man Lichtquellen anwendet, deren Spectren schwarze Linien enthalten. Eine Lichtquelle dagegen, deren Spectrum aus einer kleinen Anzahl ausgewählter und heller Linien besteht, kann selbst bei mittelmäßigen Prismen zur Beobachtung dienen. In diesem Falle sind die Linien noch sichtbar, sie können der Schärfe ermangeln, aber getrennt durch einen ziemlich breiten dunklen Raum, werden sie immer wahrnehmbar seyn.

*Messinstrumente.* — Das Babinet'sche Goniometer diente zur Messung der brechenden Kante und des Ablenkungs-Minimum; sein Collimator war versehen mit einem engen Schlitz, vor welchem die Lichtquelle, d. h. die Geißler'sche Röhre oder die gesalzene Alkoholflamme, aufgestellt war.

Zu Beobachtungen an ein- oder zweiachsigem Krystallplatten benutzten wir das von Hrn. Descloizeaux modificirte Polarisationsmikroskop, horizontal oder vertical aufgestellt. Das Licht polarisirten wir entweder mittelst eines Nicols oder mittelst einer Glassäule, die das Licht unter dem Polarisationswinkel reflectirte, ließen es dann auf ein Linsensystem von kleiner Brennweite fallen, in dessen Brennpunkt die Krystallplatte angebracht war. Das Mikroskop, welches das aus dem Krystall tretende Licht auffing und am Ocular mit einem Nicol versehen war, hatte ein Gesichtsfeld von ungefähr 130 Grad, und dadurch wurde es möglich, in den meisten Fällen beide optischen Axen zugleich zu sehen.

Endlich bedienten wir uns des Kobell'schen Stauroskops, um in Platten des monoklinischen Systems die Hauptschnitte zu bestimmen. Der Haupttheil desselben besteht aus zwei Nicols, zwischen denen sich eine winkelrecht gegen die Axe geschnittene Kalkspathplatte befindet. Das schwarze Kreuz entwickelt sich gut, wenn die beiden Nicols auf Auslöschung gestellt sind. Wenn man aber zwischen den ersten Nicol und die Kalkspathplatte eine doppeltbrechende Krystallplatte einschiebt, verschwindet im Allgemeinen das schwarze Kreuz, und nur im Fall, daß die Hauptschnitte der Platte zusammenfallen mit denen der Prismen, erscheint es wieder in vollkommener Schärfe. Man sieht leicht, daß auf diese Weise die Lage der Hauptschnitte gefunden werden kann.

*Bestimmung der Brechungsindexe.* — Im regulären System hat es keine Schwierigkeit die Brechungsindexe zu bestimmen. Nachdem man den Winkel des Prisma  $p$  und die Minimal-Ablenkung  $a$  gemessen hat, berechnet sich der Brechungsindex  $n$  nach der bekannten Formel:

$$n = \frac{\sin(a + p)}{\sin \frac{1}{2} p} \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Um bei *einaxigen* Krystallen die beiden Indexe zu bestimmen, reicht es hin, die beiden Minimal-Ablenkungen  $a$  und  $a_1$  eines Prisma zu messen, dessen Kante parallel

ist der optischen Axe. Um hieraus die beiden Indexe  $\omega$  und  $\varepsilon$  zu finden, von denen der erste dem ordentlichen Strahl und der zweite dem außerordentlichen angehört, hat man nur zwei Formeln von ähnlicher Form wie die Formel (1) zu gebrauchen.

Wenn die Kante des Prisma nicht der optischen Axe parallel ist, kann man auch noch den ordentlichen Index auf dieselbe Weise bestimmen; allein dann folgt der außerordentliche Strahl dem Snell'schen Gesetze nicht. Allein durch eine approximative Methode kann dieser auch dazu dienen, den außerordentlichen Index auf eine ziemlich genaue Weise zu bestimmen. Die Betrachtungen, welche diese Bestimmungsweise rechtfertigen, sollen weiterhin gegeben werden; begnügen wir uns hier, die zu dem Calcül erforderlichen Formeln anzugeben. Sey  $l$  der Winkel zwischen der optischen Axe und der Normale der Ebene  $R$ , welche den Winkel  $p$  des Prismas halbt. Berechnet man dann den *anormalen Index*  $\nu$  durch die Minimal-Ablenkung  $\alpha_1$ , und den Winkel  $p$  des Prismas nach der Formel:

$$\nu = \frac{\sin \frac{1}{2} (\alpha_1 + p)}{\sin \frac{1}{2} p}$$

so findet sich der außerordentliche Index  $\varepsilon$  durch Auflösung der Gleichung:

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{\cos^2 l}{\omega^2} + \frac{\sin^2 l}{\varepsilon^2},$$

was leicht geschieht, wenn man setzt:

$$\sin \psi = \frac{\nu \cos l}{\omega},$$

denn dann hat man:

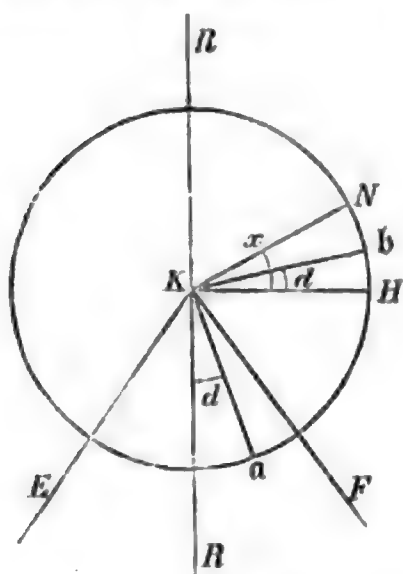
$$\varepsilon = \frac{\nu \sin l}{\cos \psi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Bei *zweiaxigen Krystallen* lassen sich die drei Indexe  $\alpha, \beta, \gamma$ , wo  $\alpha < \beta < \gamma$ , immer durch Anwendung dreier Prismen bestimmen, die den Axen der optischen Elasticität  $a, b, c$  parallel sind, wo  $a > b > c$  ist, und

$$\frac{1}{a} = \alpha_1; \quad \frac{1}{b} = \beta; \quad \frac{1}{c} = \gamma.$$

Ein z. B. der Elasticitätsaxe  $c$  paralleles Prisma giebt zwei gebrochene Strahlen, von denen derjenige, dessen

Schwingungen der Kante parallel sind, dem Snell'schen Gesetze folgt; der Index  $\gamma$  bestimmt sich also durch die Formel (1). Die beiden anderen Prismen, deren Kanten respective parallel sind den Axen  $a$  und  $b$ , geben auf dieselbe Weise die beiden andern Indexe  $\alpha$  und  $\beta$ , aber dieß nur in dem äußerst seltenen Fall, daß man auf diese Weise verfahren kann. In den meisten Fällen hat man nur Prismen, die einer oder zwei der Elasticitätsaxen parallel sind. Alsdann muß man entweder auf die Bestimmung aller Indices verzichten oder Gebrauch machen von der Ablenkung desjenigen Strahls, dessen Schwingungen winkelrecht sind gegen die Kante des Prismas:



Sey  $K$  die der Elasticitätsaxe  $c$  parallele Kante des Prismas,  $KE$  und  $KF$  die Flächen des Prismas und  $EKF = p$ . Die beiden anderen Elasticitätsaxen befinden sich in der Ebene  $EF$ , winkelrecht auf  $K$ . Die Geschwindigkeit  $\nu$  der Welle, die sich in dem Prisma nach  $KN$  fortpflanzt, ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{\cos^2 l}{\nu^2 - a^2} + \frac{\cos^2 m}{\nu^2 - b^2} + \frac{\cos^2 n}{\nu^2 - c^2} = 0.$$

$l$ ,  $m$  und  $n$  sind die Winkel zwischen der Richtung der Fortpflanzung und den drei Elasticitätsaxen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Ist der Winkel 90 Grad, so reducirt sich die Gleichung auf

$$(\nu^2 - c^2)(\nu^2 - a^2 \cos^2 m - b^2 \cos^2 l) = 0.$$

In allen hier vorkommenden Fällen haben wir:

$$\begin{aligned} \nu^2 &= a^2 \cos^2 m + b^2 \cos^2 l \\ &= \frac{1}{2}(a^2 + b^2) + \frac{1}{2}(a^2 - b^2) \cos 2m \end{aligned} \quad (3)$$

und die Minimal-Ablenkung findet sich folgendermaassen. Ist  $x$  der Winkel  $NKH$  zwischen der Fortpflanzungsrichtung der Welle in dem Prisma und der Normale der Ebene, welche den Winkel  $EKF$  halbirt, und sind  $i$  und  $i'$  die Winkel, welche der Strahl beim Ein- und Austritt mit

den Normalen der Flächen des Prismas bildet, so hat man:

$$\nu \sin i = \sin \left( \frac{p}{2} - x \right)$$

$$\nu \sin i' = \sin \left( \frac{p}{2} + x \right)$$

$$i + i' = a + p.$$

Durch Eliminirung von  $i$  und  $i'$  findet man:

$$\nu^2 = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} p}{\sin^2 \frac{1}{2} (a + p)} \cos^2 x + \frac{\cos^2 \frac{1}{2} p}{\cos^2 \frac{1}{2} (a + p)} \sin^2 x.$$

Setzt man:

$$P = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} p}{\sin^2 \frac{1}{2} (a + p)}, \quad Q = \frac{\cos^2 \frac{1}{2} p}{\cos^2 \frac{1}{2} (a + p)} \quad (4)$$

so hat man:

$$\nu^2 = \frac{1}{2} (P^2 + Q^2) + \frac{1}{2} (P^2 - Q^2) \cos 2x \quad (5)$$

Ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen der Halbirungslinie  $R$  des Winkels  $EKF$  und der Elasticitätsaxe  $a$ , so hat man

$$m = x - \vartheta$$

und folglich nach der Formel (3):

$$\nu^2 = \frac{1}{2} (a^2 + b^2) + \frac{1}{2} (a^2 - b^2) \cos 2(x - \vartheta) \quad (6)$$

Somit haben wir:

$$P^2 + Q^2 + (P^2 - Q^2) \cos 2x = a^2 + b^2 + (a^2 - b^2) \cos 2(x - \vartheta) \quad (7)$$

Um den Minimalwerth von  $a$  zu finden, braucht man nur die Gleichung (7) in Bezug auf  $x$  zu differentiiren, was zu der Bedingungsgleichung führt:

$$(P^2 - Q^2) \sin 2x = (a^2 - b^2) \sin 2(x - \vartheta). \quad (8)$$

Eliminirt man  $P^2 - Q^2$  zwischen den Gleichungen (7) und (8), so kommt:

$$(P^2 + Q^2) \sin 2x = (a^2 + b^2) \sin 2x + (a^2 - b^2) \sin 2\vartheta \quad (9)$$

Endlich finden wir:

$$\left. \begin{aligned} P^2 &= \frac{1}{2} (a^2 + b^2) + \frac{1}{2} (a^2 - b^2) \frac{\cos (2\vartheta - x)}{\cos x} \\ Q^2 &= \frac{1}{2} (a^2 + b^2) + \frac{1}{2} (a^2 - b^2) \frac{\sin (2\vartheta - x)}{\sin x} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

oder:

$$\left. \begin{aligned} P^2 &= V_1^2 + \frac{1}{2} (a^2 - b^2) \sin 2\vartheta \tan x \\ Q^2 &= V_2^2 + \frac{1}{2} (a^2 - b^2) \sin 2\vartheta \tan x \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} V_1^2 &= \frac{1}{2} (a^2 + b^2) + \frac{1}{2} (a^2 - b^2) \cos 2\vartheta \\ V_2^2 &= \frac{1}{2} (a^2 + b^2) - \frac{1}{2} (a^2 - b^2) \cos 2\vartheta \end{aligned} \right\} \quad (12)$$



Eliminirt man nun  $x$  zwischen den beiden Gleichungen (12), so kommt:

$$(P^2 - V_i^2)(Q^2 - V_{ii}^2) = \frac{1}{4}(a^2 - b^2)^2 \sin^2 2\vartheta. \quad (13)$$

Dies ist die von Senarmont gegebene Bedingungs-  
gleichung für das Minimum von  $a$ .

Nachdem die Minimal-Ablenkung gemessen worden, enthält die Gleichung (13) nur noch die beiden Unbekannten  $a$  und  $b$ ; zwei Beobachtungen, gemacht an zwei Prismen bei verschiedenen Werthen von  $\vartheta$ , werden uns also durch den Calcül die Werthe von  $a$  und  $b$  oder die entsprechenden Brechungsindexe  $\alpha$  u.  $\beta$  geben. In Erwägung jedoch, daß für die meisten der von uns untersuchten Substanzen die Werthe von  $a$  und  $b$  nur sehr wenig von einander abweichen, sieht man, daß das zweite Glied der Gleichung (13), welches immer kleiner als  $\frac{1}{4}(a^2 - b^2)^2$  ist, im Allgemeinen so klein seyn wird, daß man es als Null betrachten kann, woraus dann folgt:

$$P^2 = V_i^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Um zu beweisen, daß es im gegenwärtigen Fall erlaubt sey, diese Voraussetzung zu machen, haben wir auch die Werthe von  $\frac{1}{4}(a^2 - b^2)^2$  für alle die zweiaxigen Krystalle des rhombischen Systems berechnet, für welche wir die drei Brechungsindexe bestimmt haben.

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\frac{1}{4}(b^2 - c^2)^2$	$\frac{1}{4}(a^2 - c^2)^2$	$\frac{1}{4}(a^2 - b^2)^2$
$\text{Li}^2 \text{S}^2 \text{O}^6 + 2\text{H}^2 \text{O}$	1,5487	1,5602	1,5788	0,00002	0,00006	0,00001
$\text{Ag}^2 \text{S}^2 \text{O}^6 + 2\text{H}^2 \text{O}$	1,6272	1,6573	1,6601	0,00000	0,00005	0,00005
$\text{K}^2 \text{S}^2 \text{O}^4$	1,4932	1,4946	1,4980	0,00000	0,00000	0,00000
$\text{K}^2 \text{Se} \text{O}^4$	1,5353	1,5402	1,5450	0,00000	0,00001	0,00000
$\text{Be} \text{Se} \text{O}^4 + 4\text{H}^2 \text{O}$	1,4667	1,5007	1,5027	0,00000	0,00012	0,00011
$\text{Ni} \text{SO}^4 + 7\text{H}^2 \text{O}$	1,4669	1,4888	1,4921	0,00000	0,00006	0,00004
$\text{Zn} \text{SO}^4 + 7\text{H}^2 \text{O}$	1,4568	1,4801	1,4836	0,00000	0,00007	0,00005
$\text{Mg} \text{SO}^4 + 7\text{H}^2 \text{O}$	1,4325	1,4554	1,4608	0,00000	0,00009	0,00006
$\text{Mg} \text{Cr} \text{O}^4 + 7\text{H}^2 \text{O}$	1,5211	1,5500	1,5680	0,00002	0,00016	0,00006
$\text{KSbO} \text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^6 + \frac{1}{2}\text{H}^2 \text{O}$	1,6199	1,6360	1,6375	0,00000	0,00002	0,00001
$\text{Am} \text{HC}^4 \text{H}^4 \text{O}^6$	1,5188	1,5614	1,5910	0,00005	0,00036	0,00013

Dies gesetzt, wird das Problem, die drei Brechungsindexe eines zweiaxigen Körpers sehr vereinfacht. Der Strahl, dessen Schwingungen winkelrecht sind gegen die

Kante des Prismas, hat eine Minimal-Ablenkung  $a$ ; man berechnet das Verhältniß:

$$\nu = \frac{1}{P} = \frac{\sin \frac{1}{2}(a+p)}{\sin \frac{1}{2}p},$$

und dann hat man nach (14):

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\beta^2} \right) \cos 2\vartheta. \quad (15a)$$

Zwei Gleichungen von derselben Form, erhalten durch zwei Prismen, deren Kanten parallel sind derselben Elasticitätsaxe, deren Flächen aber ungleich gelagert sind in Bezug auf die beiden anderen Elasticitätsachsen, erlauben uns, die beiden Indexe zu bestimmen.

Wenn die Kante des Prismas parallel ist der Elasticitätsaxe  $a$  oder  $b$ , so hat man respective

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\beta^2} + \frac{1}{\gamma^2} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\gamma^2} \right) \cos 2\vartheta. \quad (15b)$$

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\gamma^2} + \frac{1}{\alpha^2} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\gamma^2} - \frac{1}{\alpha^2} \right) \cos 2\vartheta. \quad (15c)$$

Blois in einem Falle haben wir Prismen gebraucht, die keiner der Elasticitätsachsen parallel waren; allein da die Lage der optischen Axen bekannt war, so haben wir, dasselbe approximative Verfahren verwendend, die beiden anomalen Indexe  $\nu_i$  und  $\nu_u$  berechnet, und die beiden Brechungsindexe  $\alpha$  und  $\gamma$  gefunden durch die wohl bekannte Formel:

$$\left. \begin{aligned} V_i^2 &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\gamma^2} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2} \right) \cos (t_1 + t_2) \\ V_u^2 &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\gamma^2} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2} \right) \cos (t_1 - t_2) \end{aligned} \right\}. \quad (16)$$

wo  $t_1$  und  $t_2$  die Winkel sind zwischen den optischen Axen und der Normale der Ebene, welche den Winkel des Prismas halbt. Hier kann man approximativ setzen:

$$\frac{1}{\nu_i} = V_i \quad ; \quad \frac{1}{\nu_u} = V_u \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

wonach die beiden Brechungsindexe sich leicht berechnen.

**Platten.** — Mittelst Platten, die bei einaxigen Krystallen winkelrecht gegen die optische Axe, und bei zwei-axigen Krystallen winkelrecht gegen die Axe der größten

oder kleinsten Elasticität geschnitten waren, haben wir den Charakter der Doppelbrechung nach wohl bekannten Methoden bestimmt. Dieselben Platten dienten auch dazu, bei zweiaxigen Krystallen den Winkel  $AB$  der beiden optischen Axen zu bestimmen. Setzt man:

$$\operatorname{tang} \vartheta = \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

so hat man für negative Krystalle:

$$AB = 2 \vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

dagegen für positive Krystalle:

$$AB = 180^\circ - 2 \vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Nennen wir  $(AB)$  den in der Luft gemessenen Winkel der optischen Axen, so ist er mit  $AB$  verknüpft durch die Relation:

$$\sin \frac{1}{2} (AB) = \rho \sin \frac{1}{2} AB \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Oft kann man die optischen Axen nur sehen, wenn man die Platten in Oel taucht. Sey der Brechungsindex des Oels  $n$ , so hat man dann:

$$n \sin \frac{1}{2} [(AB)] = \beta \sin \frac{1}{2} (AB) \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

$[(AB)]$  ist der in dem Oel beobachtete Winkel der optischen Axen. Der in Luft beobachtete Winkel dieser Axen variirt mit der Farbe des Lichts; wir bezeichnen mit  $\rho < \nu$ , daß er wächst, wenn die Wellenlänge des Lichtes abnimmt, und mit  $\nu < \rho$  das Umgekehrte.

Da unser Zweck vor Allem die Bestimmung der Brechungsindexe war, so haben wir dazu auch den Winkel der optischen Axen benutzt. Die Formel (18) gebracht unter die Form:

$$\left. \begin{aligned} b^2 &= \frac{1}{2} (a^2 + c^2) + \frac{1}{2} (a^2 - c^2) \cos 2 \vartheta \\ \text{oder} \quad \frac{1}{\beta} &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\gamma^2} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2} \right) \cos 2 \vartheta \end{aligned} \right\} \quad . \quad (23)$$

kann mit der Formel (15) dazu dienen,  $\alpha$  und  $\gamma$  zu finden, wenn  $\beta$  bekannt ist.

Wenn man die Platten im Lichte der Flamme des gesalzenen Alkohols beobachtet, sieht man die optischen Axen umgeben von gelben und schwarzen Ringen. Ihre mehr oder weniger grofse Zahl hat uns dazu gedient, den

Unterschied der Brechungsindexe zu finden. Der Verzug, der zwischen den beiden Strahlen beim Durchgang durch eine doppeltbrechende Platte erfolgt, ist für die optischen Axen selbst gleich Null. Wenn man sich aber aus ihrer Richtung entfernt, wird er immer gröfser. Für den ersten schwarzen Ring ist er gleich der Wellenlänge  $\lambda$ , für den zweiten ist er  $2\lambda$ , und so fort. Wenn die Anzahl der Ringe gleich  $N$  ist, so ist der Verzug zwischen den beiden Strahlen, die sich längs der Halbirungslinie des Winkels der optischen Axen fortpflanzen,  $N\lambda$ , und man hat folglich für einen negativen Krystall:

$$\frac{e}{c} - \frac{e}{b} = N\lambda,$$

wo  $e$  die Dicke der Platte ist. Setzt man  $\gamma$  und  $\beta$ , statt  $c$  und  $b$ , so hat man folglich:

$$\gamma - \beta = \frac{N\lambda}{e} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Auf gleiche Weise hat man für einen positiven Krystall:

$$\beta - \alpha = \frac{N\lambda}{e} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Die Brechungsindexe des von uns gebrauchten Oels waren folgende:

<i>C</i>	. . .	1,4666
<i>D</i>	. . .	1,4690
<i>F</i>	. . .	1,4753.

## I. Einfach brechende Krystalle.

### 1. Jodhydrat von Ammoniak: $\text{NH}^4\text{J}$ .

Die Krystalle waren grofse Würfel, dessen Ecken abgestumpft waren durch die Flächen des Octaëders. Die Spaltbarkeit vollkommen parallel den Würfelflächen.

Die Prismen wurden auf gewöhnliche Weise geschnitten, und ihre Flächen bekleidet mit Platten von dünnem Glase, aufgeklebt mittelst dicklichen Zimmtöls. Auf diese Weise geben die Prismen, selbst bei bedeutendem brechendem Winkel, recht scharfe Spectra.

	$p$	$44^{\circ} 28'$	$52^{\circ},6$	$45^{\circ},25$	Mittel.
$n$	$C$	1,6940	1,6941	1,6932	1,6938
	$D$	1,7035	1,7035	1,7023	1,7031
	$F$	1,7273	1,7270	1,7263	1,7269

## 2. Jodkalium: KJ.

Große klare Würfel, ohne Abstumpfungen, und leicht nach den Flächen spaltbar.

Die geschnittenen Flächen wurden bekleidet mit Glasplatten, aufgeklebt entweder mit Canadabalsam oder dicklichem Zimmtöl.

	$p$	$41^{\circ} 12'$	$43^{\circ} 12'$	$35^{\circ} 5'$	Mittel.
$n$	$C$	1,6583	1,6578	1,6592	1,6584
	$D$	1,6666	1,6659	1,6673	1,6666
	$F$	1,6869	1,6866	1,6877	1,6871

## 3. Bromkalium: KBr.

Krystalle vollkommen denen des Jodkaliums ähnlich. Wegen der Durchsichtigkeit und Größe der Prismen war es uns möglich, auch den Brechungsindex  $G'$  des violetten Strahls zu bestimmen, der gewöhnlich nicht sichtbar ist in den Spectren der Prismen künstlicher Krystalle.

	$p$	$45^{\circ} 33'$	$43^{\circ} 45'$	$40^{\circ} 36'$	Mittel.
$n$	$C$	1,5549	1,5539	1,5551	1,5546
	$D$	1,5595	1,5592	1,5593	1,5593
	$F$	1,5716	1,5713	1,5716	1,5715
	$G'$	1,5816	1,5813	—	1,5814

4. Chlorzinnsaures Kali:  $\text{Sn Cl}^4 2\text{K Cl}$ .

Regelmäßige, ziemlich voluminöse und gewöhnlich vollkommen klare Octaëder, deren Ecken abgestumpft waren durch wenig entwickelte Würfel Flächen. Die Spaltbarkeit, äußerst leicht nach den Octaëderflächen, machte die Zubereitung gehöriger Prismen sehr schwierig. Es ist uns indess gelungen zwei Prismen darzustellen, die jedoch wenig scharfe Spectra gaben. Die von diesen gelieferten



Werthe wichen auch mehr von einander ab, als es sonst bei anderen Substanzen der Fall ist.

	<i>p</i>	50° 35'	42° 36'	Mittel.
<i>n</i> { <i>C</i> . .		1,6524	1,6511	1,6517
<i>D</i> . .		1,6581	1,6527	1,6574
<i>F</i> . .		1,6726	1,6708	1,6717

5. Fluosilicat von Ammonium:  $\text{Si Fl}^4 \text{ 2 Am Fl}$ .

Klare Cubo-Octaëder, die nach den Octaëderflächen leicht spalten. Die Prismen waren gebildet aus zwei *natürlichen* Octaëderflächen, die dem Scheitel gegenüber standen.

Die Minimal-Ablenkungen, erhalten mit den beiden Prismen, deren Winkel genau den theoretischen Werth hatten, stimmten für die Strahlen *C* und *D* vollkommen überein, während sie für den Strahl *F* etwas (2',5) von einander abwichen. Die nach dem Mittel dieser beiden Prismen berechneten Brechungsindexe (für den brechenden Winkel von 70° 32') sind:

	<i>p</i>	Mittel.
<i>n</i> { <i>C</i> . .		1,3682
<i>D</i> . .		1,3696
<i>F</i> . .		1,3723

6. Salpetersaures Blei:  $\text{Pb N}^3 \text{ O}^6$ .

Die Krystalle, obwohl groß genug für die Zubereitung von brechenden Prismen, waren doch alle mehr oder weniger opak; eine gewisse Anzahl von ihnen enthielt jedoch bloß einen opaken Kern, rings um welchen die Substanz klar genug war, um den Durchgang des Lichts zu verstatten. Die Prismen wurden so geschnitten, daß der brechende Theil sich in der äußeren Schicht der Krystalle befand, deren wenig beträchtliche Dicke uns zwang, die brechenden Winkel etwas spitz zu machen. Die Spectren, besonders das des dritten Prismas, waren verworren und wenig hell.

	<i>p</i>	23° 48'	29° 20',5	30° 12'	Mittel.
<i>n</i> { <i>C</i>	. .	1,7731	1,7741	1,7717	1,7730
<i>D</i>	. .	1,7813	1,7827	1,7819	1,7820
<i>F</i>	. .	1,8055	1,8076	—	1,8065

Da die mit diesen künstlichen Prismen erhaltenen Resultate nicht sonderlich übereinstimmten, so haben wir mehrmals versucht, Prismen aus natürlichen Flächen zu bilden, nämlich aus einer Würfel- und einer Octaëderfläche, die einen Winkel von 54° 44' unter sich machen. Allein die Spectren waren entweder vollständig verworren, oder doppelt, so daß die mit diesen Prismen erhaltenen Werthe zwischen noch weiteren Gränzen schwankten als die der künstlichen Prismen.

#### 7. Salpetersaurer Baryt: $\text{Ba N}^3 \text{O}^6$ .

Klare Cubo-Octaëder, ohne deutliche Spaltbarkeit.

	<i>p</i>	37° 23'	23° 6'	70° 32'	Mittel.
<i>n</i> { <i>C</i>	. .	1,5665	1,5665	1,5657	1,5665
<i>D</i>	. .	1,5712	1,5710	—	1,5712
<i>F</i>	. .	1,5831	1,5820	1,5821	1,5825

Die beiden ersten Prismen waren geschnitten und mit Glasplatten belegt, während das dritte aus *natürlichen* Octaëderflächen gebildet war. Die Werthe stimmen vollkommen gut überein.

#### 8. Selen-Alaun: $\text{Al}^2 3\text{Se O}^4 . \text{K}^2 \text{Se O}^4 + 24\text{H}^2 \text{O}$ .

Ein Prisma, gebildet aus zwei *natürlichen* Flächen eines kleinen vollkommen gut entwickelten Octaëders gab uns folgende Werthe:

	<i>p</i>	70° 32'
<i>n</i> { <i>C</i>	. .	1,4773
<i>D</i>	. .	1,4801
<i>F</i>	. .	1,4868

#### 9. Kali-Eisen-Alaun: $\text{Fe}^2 3\text{SO}^4 . \text{K}^2 \text{SO}^4 + 24\text{H}^2 \text{O}$ .

Die Krystalle waren Cubo-Octaëder, voluminöse, durchsichtig, schwach violett und ohne deutliche Spaltbarkeit. Die Bestimmungen wurden bei einer niederen Temperatur

(5° bis 6°) gemacht, weil dieses Salz selbst bei gewöhnlicher Temperatur Wasser verliert und opak wird.

	<i>p</i>	50° 20'	48° 40'	Mittel.
<i>n</i> {	<i>C</i> . .	1,4779	1,4787	1,4783
	<i>D</i> . .	1,4812	1,4822	1,4817
	<i>F</i> . .	1,4890	1,4897	1,4893
	<i>G'</i> . .	—	1,5039	1,5039

10. Alaun { *alumino* } - { Kali  
              *ferrico* } - { Ammoniak.

Dies isomorphe Gemisch, worin die Thonerde vorwaltet, erhielten wir zufällig; es krystallisirt in sehr regelmässigen, vollständig klaren und etwas gelbgefärbten Octaëdern.

	<i>p</i>	36° 58'	40° 18'	30° 21',5	Mittel.
<i>n</i> {	<i>C</i> . .	1,4677	1,4676	1,4674	1,4676
	<i>D</i> . .	1,4703	1,4712	1,4708	1,4708
	<i>F</i> . .	1,4774	1,4773	1,4769	1,4772

11. Eisen - Ammoniak - Alaun:  $\text{Fe}^2 3\text{SO}^4 \cdot \text{Am}^3 \text{SO}^4 + 24 \text{H}^2 \text{O}$ .

Die Krystalle waren denen des Eisen-Kali-Alauns vollkommen ähnlich, nur erlitten sie keine Veränderung an der Luft und daher konnten die Bestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden.

	<i>p</i>	64° 20'	64° 0'	Mittel.
<i>n</i> {	<i>C</i> . .	1,4820	1,4822	1,4821
	<i>D</i> . .	1,4852	1,4856	1,4854
	<i>F</i> . .	1,4931	1,4936	1,4934

## II. Einaxige Krystalle.

12. Fluosilicat von Magnesium:  $\text{Si Fl}^4 \text{Mg Fl}^3 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ .

*System rhomboëdrisch*:  $a : c = 1 : 0,5174$  (Topsoe).

*Optischer Charakter*: positiv.

Hexagonale Prismen endigend in einem Rhomboëder von 127° 15'. Spaltbarkeiten vollkommen nach drei alternirenden Flächen des Prismas, weniger deutlich nach den

dreier anderen. Zu bemerken ist, daß weder die Kanten des natürlichen Prismas, noch die durch Abspaltung erhaltenen, auf keinem der untersuchten Krystalle den theoretischen Werth von  $60^\circ$  und  $120^\circ$  gaben. Diese Verschiedenheit zwischen den Winkeln des Prismas zeigt sich in sehr auffallender Weise bei der Bestimmung der Minimal-Ablenkungen in den dreiseitigen Spaltungs-Prismen, von deren drei Kanten die eine immer von  $60^\circ$ , die andere von  $60^\circ 5'$  bis  $60^\circ 20'$ , und die dritte von  $59^\circ 45'$  bis  $57^\circ 40'$  zu seyn scheint. Die Ablenkungen, welche hätten strenge dieselben seyn müssen, wenn die brechenden Winkel den theoretischen Werth von  $60^\circ$  gehabt hätten, zeigten eine beträchtliche Verschiedenheit, wie man aus folgender Tafel der mit den drei Kanten eines Spaltungsprismas erhaltenen Ablenkungen, ersieht:

			59° 40'	60° 0'	60° 20°	Mittlere
	<i>p</i>		2 <i>a</i> <sub>1</sub>	2 <i>a</i> <sub>2</sub>	2 <i>a</i> <sub>3</sub>	Brechindexe.
$\omega$	}	<i>C</i> . .	48° 27'	48° 20'	49° 20'	1,3430
		<i>F</i> . .	48 7,5	49 10	50 4,5	1,3473
$\epsilon$	}	<i>C</i> . .	50° 54'	50° 50'	51° 49'	1,3589
		<i>F</i> . .	51 38	51 34	52 37	1,3636

Die Brechungsindexe sind mittelst dieser combinirten Beobachtungen berechnet.

Zwei andere Krystalle gaben uns folgende Indexe:

		<i>p</i>	60° 19'	50° 46'	Mittel.
$\omega$	}	<i>C</i> . .	1,3426	1,3426	1,3427
		<i>D</i> . .	1,3441	1,3437	1,3439
		<i>F</i> . .	1,3471	1,3474	1,3473
$\epsilon$	}	<i>C</i> . .	1,3586	1,3586	1,3587
		<i>D</i> . .	1,3600	1,3604	1,3602
		<i>F</i> . .	1,3634	1,3633	1,3634

13. Fluosilicat von Mangan:  $\text{Si Fl}^4 \text{ Mn Fl}^2 + 6 \text{ H}^2 \text{ O}$ .

*System rhomboëdrisch*:  $a : c = 1 : 0,5043$  (Marignac).

*Optischer Charakter*: positiv.

Die blaß rosenfarbenen Prismen endigen in einem Rhomboëder von  $128^{\circ} 20'$ , und sind so verlängert, daß sie zuweilen nadelförmig werden. Spaltbarkeiten vollkommen, parallel den Prismenflächen.

Die Bestimmungen sind an einem kleinen, abgespaltenen, dreiseitigen Prisma gemacht, dessen drei Winkel strenge  $60^{\circ}$  betrugen. Die Minimal-Ablenkungen, welche diese drei Kanten gaben, waren auch genau dieselben.

		<i>p</i>	$60^{\circ} 0'$
$\omega$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,3552 \\ 1,3570 \\ 1,3605 \end{array}$
$\varepsilon$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,3721 \\ 1,3742 \\ 1,3774 \end{array}$

14. Fluosilicat von Nickel:  $\text{Si Fl}^4 \cdot \text{Ni Fl}^2 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ .

*System rhomboëdrisch*:  $a : c = 1 : 0,5136$  (Marignac).

*Optischer Charakter*: positiv. .

Die Form ähndelte denen der zwei vorhergehenden Salze; der Winkel des Rhomboëders ist  $127^{\circ} 34'$ . Spaltbarkeiten vollkommen nach den Prismen. Die Krystalle waren alle geriffelt von zahlreichen, mit Mutterlauge erfüllten Kanälen; deshalb waren die Linien des Spectrums verworren und wenig hell. Die brechenden Prismen waren parallel der Axe geschnitten und mit Glasplatten belegt.

	<i>p</i>	50° 50'	56° 37'	42° 6',5	Mittel.
<i>ω</i>	<i>C</i>	. . 1,3862	1,3881	1,3884	1,3876
	<i>D</i>	. . 1,3903	1,3916	—	1,3910
	<i>F</i>	. . 1,3949	1,3958	1,3942	1,3950
<i>ε</i>	<i>C</i>	. . 1,4038	1,4031	1,4038	1,4036
	<i>D</i>	. . 1,4060	1,4072	—	1,4066
	<i>F</i>	. . 1,4106	1,4112	1,4098	1,4105



15. Fluosilicat von Kobalt:  $\text{Si Fl}^4 \cdot \text{Co Fl}^2 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ .

*System rhomboëdrisch*:  $a : c = 1 : 0,5219$  (Grailich).

*Optischer Charakter*: positiv.

Die ziemlich voluminösen Krystalle waren regelmässig ausgebildet; das Prisma und das Rhomboëder (von  $126^\circ 59'$ ) waren so combinirt, daß sie zusammen eine einem rhomboidalen Dodecaëder ähnliche Form bildeten. Die Spaltbarkeiten nach dem Prisma waren sehr nett.

Die brechenden Prismen waren parallel der Axe geschnitten, sie gaben wenig leuchtende Spectren, deren rothe Strahlen Messungen gestatteten.

	<i>p</i>	$60^\circ 25'$	$54^\circ 22'$	Mittel.
$\omega$ C . .		1,3825	1,3810	1,3817
$\epsilon$ C . .		1,3976	1,3968	1,3972

16. Fluosilicat von Zink:  $\text{Si Fl}^4 \cdot \text{Zn Fl}^2 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ .

*System rhomboëdrisch*:  $a : c = 1 : 0,5173$  (Marignac).

*Optischer Charakter*: positiv.

Die regelmässig entwickelten Combinationen des hexagonalen Prismas und eines Rhomboëders von  $127^\circ 16'$  spalteten vollkommen gut parallel dem Prisma.

Die Prismen waren parallel der vertikalen Axe geschnitten.

	<i>p</i>	$57^\circ 3'$	$58^\circ 3'$	Mittel.
$\omega$ $\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$ . .		1,3805 1,3823 1,3859	1,3811 1,3826 1,3862	1,3808 1,3824 1,3860
$\epsilon$ $\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$ . .		1,3937 1,3955 1,3991	1,3940 1,3958 1,3993	1,3938 1,3956 1,3992

17. Fluosilicat von Kupfer:  $\text{Si Fl}^4 \cdot \text{Cu Fl}^2 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ .

*System rhomboëdrisch*:  $a : c = 1 : 0,5395$  (Marignac).

*Optischer Charakter*: negativ. Brechungsvermögen sehr schwach.

Diese schön dunkelblauen Krystalle sind oft ziemlich unregelmässig in Folge der anomalen Entwicklung zweier

parallelen Flächen des Rhomboëders, welches gewöhnlich vorwaltet. Die Spaltbarkeiten, welche bei allen übrigen isomorphen Salzen sehr ausgesprochen sind, scheinen bei dem Kupfersalz nur als kaum wahrnehmbare Spuren zu existiren.

Die Prismen waren parallel der Axe geschnitten.

	<i>p</i>	59° 8'	61° 16'	Mittel.
$\varepsilon$ {	<i>C</i> . .	1,4060	1,4064	1,4062
	<i>D</i> . .	1,4077	1,4083	1,4080
	<i>F</i> . .	1,4123	1,4126	1,4124
$\omega$ {	<i>C</i> . .	1,4073	1,4074	1,4074
	<i>D</i> . .	1,4093	1,4092	1,4092
	<i>F</i> . .	1,4139	1,4137	1,4138

18. Chlorostannat von Magnesium:  $\text{Sn Cl}^4 \cdot \text{Mg Cl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ .

*System rhomboëdrisch*:  $a:c = 1:0,5083$  (Jörgensen).

*Optischer Charakter*: positiv.

Dies Salz krystallisirt in schönen großen Rhomboëdern von 128° 0', deren Seitenkanten abgestumpft sind durch die Flächen eines hexagonalen Prismas, parallel welchen vollkommene Spaltbarkeit herrscht.

Wegen der Zerfließbarkeit der Krystalle sind die Bestimmungen nur approximativ; jedoch können sie dazu dienen, eine Kenntniss vom Brechvermögen des Salzes zu geben.

	<i>p</i>	37° 55'	35° 53'	Mittel.
$\omega$ {	<i>C</i> . .	1,573	1,570	1,5715
	<i>D</i> . .	1,591	1,586	1,5885
$\varepsilon$ {	<i>C</i> . .	1,585	1,581	1,583
	<i>D</i> . .	—	1,597	1,597

19. Arsensaures Ammoniak:  $\text{Am H}^3\text{As O}^4$ .

*Tetragonal*:  $a:c = 1:0,7096$  (Topsoe).

*Optischer Charakter*: negativ.

Das Salz krystallisirt in klaren, ziemlich großen Prismen, am Ende mit einer Pyramide von 119° 45'. Parallel

zweien Seiten des Prismas sind die Krystalle oft röhrenförmig. Von deutlicher Spaltbarkeit ist nichts zu sehen.

Prismen, geschnitten parallel der Axe, gaben uns folgende Werthe:

	<i>p</i>	40° 22'	35° 49'	65° 49'	Mittel.
$\varepsilon$	<i>C</i> . .	1,5187	1,5190	1,5181	1,5186
	<i>D</i> . .	1,5219	1,5217	1,5214	1,5217
	<i>F</i> . .	1,5298	1,5299	1,5294	1,5296
$\omega$	<i>C</i> . .	1,5719	1,5711	1,5734	1,5721
	<i>D</i> . .	1,5768	1,5754	1,5777	1,5766
	<i>F</i> . .	1,5856	1,5849	1,5872	1,5859

Da die angegebenen Werthe nicht vollkommen mit einander übereinstimmen, so haben wir ein viertes Prisma geschnitten, dessen brechende Kante winkelrecht gegen die krystallographische Axe war, und dessen eine Fläche parallel war einer Fläche des natürlichen Prisma. Dies Prisma gab somit unmittelbar die ordentlichen Indexe, während die außerordentlichen Indexe berechnet werden konnten mittelst der *anormalen Indexe* durch die Formel (2) der Einleitung.

Mit diesem Prisma ergaben sich folgende Resultate:

	<i>p</i>	43° 44'		Mittel.
$\nu$	<i>C</i> . .	1,5256	woraus $\varepsilon$	<i>C</i> . . 1,5185
	<i>D</i> . .	1,5290		<i>D</i> . . 1,5217
	<i>F</i> . .	1,5337		<i>F</i> . . 1,5315
$\omega$	<i>C</i> . .	1,5720		
	<i>D</i> . .	1,5766		
	<i>F</i> . .	1,5857		

Diese Resultate stimmen mit den aus den vorhergehenden Beobachtungen gezogenen Mittelwerthen genügend, um deren Genauigkeit zu bestätigen.

Senarmont hat früher dieses Salz untersucht und für dasselbe gefunden:  $\varepsilon = 1,525$  bis  $1,523$  und  $\omega = 1,576$  bis  $1,579$  <sup>1)</sup>.

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XXXIII.*

20. Arsensaures Kali:  $\text{K H}^2 \cdot \text{As O}^4$ .

*Tetragonal*:  $a : c = 1 : 0,6633$  (Topsøe).

*Optischer Charakter*: negativ.

Dieses Salz krystallisirt in kleinen, länglichen Prismen, zuweilen abgeplattet durch vorwaltende Entwicklung zweier parallelen Flächen; sie endigen in den Flächen einer tetragonalen Pyramide von  $122^\circ 8'$ . Deutliche Spaltbarkeit ist nicht da. Die Brechungsindexe wurden bestimmt mittelst Prismen, die aus natürlichen Flächen gebildet waren, nämlich einer Fläche des Prismas  $(110) = m$ , und einer der Pyramide  $(\bar{1} \bar{1} 1) = b \frac{1}{2}$ , so daß die brechende Kante winkelrecht war gegen die Krystallaxe. Da die Indexe sich auf das gebrochene Bild beziehen, dessen Schwingungsebene winkelrecht ist gegen die Kante, so sind die anomalen Indexe  $\nu$ , mittelst denen die außerordentlichen Indexe  $\varepsilon$  mit Hülfe der Formel (2) der Einleitung berechnet wurden,  $Rc$  gleich  $23^\circ 24',5$  und folglich  $l = 66^\circ 35',5$ .

	$p$	$46^\circ 56'$	$46^\circ 45'$	$46^\circ 47'$	Mittel.
$\nu$	$C$	1,5218	1,5218	1,5223	$C$ . 1,5146
	$D$	1,5247	1,5258	1,5255	$D$ . 1,5179
	$F$	1,5322	1,5332	1,5332	$F$ . 1,5252
woraus $\varepsilon$					
$\omega$	$C$	1,5625	1,5636	1,5634	1,5632
	$D$	1,5666	1,5679	1,5675	1,5674
	$F$	1,5755	1,5765	1,5766	1,5762

Senarmont hat früher gefunden: <sup>1)</sup>

$\omega$  . . . 1,596 bis 1,587       $\varepsilon$  . . . 1,538 bis 1,534

ein etwas merkwürdiges Resultat, weil diese Indexe größer sind als die von ihm für das Ammoniaksalz gefundenen, während bei allen bisher untersuchten Kali- und Ammoniaksalzen das Gegentheil stattfindet.

Hr. Descloizeaux hat später die Indexe für die rothen Strahlen  $\omega = 1,564$ ,  $\varepsilon = 1,515$  gefunden, was mit den unserigen übereinstimmt.

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XXXIII.*

21. Phosphorsaures Ammoniak:  $\text{Am H}^3 \text{P O}^4$ .*Tetragonal:  $a : c = 1 : 0,7124$  (Mitscherlich).**Optischer Charakter: negativ.*

Die Krystalle waren vollkommen denen des entsprechenden arsensauren Salzes ähnlich. Der Winkel der Endflächen der Pyramide ist  $119^\circ 46'$ .

Die Prismen sind parallel der Krystallaxe geschnitten.

	<i>p</i>	$41^\circ 12',5$	$59^\circ 8'$	$37^\circ 24'$	$39^\circ 20'$	Mittel.
$\varepsilon$	<i>C.</i>	1,4768	1,4767	1,4774	1,4764	1,4768
	<i>D.</i>	1,4793	1,4788	1,4800	1,4788	1,4792
	<i>F.</i>	1,4846	1,4845	1,4852	1,4844	1,4847
	<i>G'</i>	—	—	1,4906	1,4881	1,4894
$\omega$	<i>C.</i>	1,5214	1,5207	1,5216	1,5213	1,5112
	<i>D.</i>	1,5249	1,5239	1,5253	1,5243	1,5246
	<i>F.</i>	1,5312	1,5309	1,5319	1,5317	1,5314
	<i>G'</i>	—	—	1,5380	1,5365	1,5372

Senarmont hat dieses Salz untersucht<sup>1)</sup> und die Werthe  $\omega = 1,512$  bis  $1,519$  und  $\varepsilon = 1,477$  bis  $1,476$  gegeben, welche, was die ordentlichen Indexe betrifft, nicht mit den unserigen übereinstimmen.

22. Phosphorsaures Kali:  $\text{K H}^3 \text{P O}^4$ .*Tetragonal:  $a : c = 1 : 0,6640$  (Mitscherlich).**Optischer Charakter: negativ.*

Kleine, gewöhnlich opake Krystalle, mit einer Endpyramide von  $122^\circ 6'$ . Sie waren immer verlängert, manchmal nadelförmig; die Flächen wenig glänzend, oft leicht gestreift parallel den horizontalen Kanten.

Die Prismen waren parallel der Axe geschnitten.

	<i>p</i>	$39^\circ 15'$	$29^\circ 30'$	$33^\circ 43'$	Mittel.
$\varepsilon$	<i>C.</i>	1,4658	1,4666	1,4668	1,4664
	<i>D.</i>	1,4677	1,4687	1,4688	1,4684
	<i>F.</i>	1,4729	1,4743	1,4731	1,4734
$\omega$	<i>C.</i>	1,5070	1,5057	1,5066	1,5064
	<i>D.</i>	1,5101	1,5089	1,5096	1,5095
	<i>F.</i>	1,5162	1,5147	1,5152	1,5154

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XXXIII.*



Die von De Senarmont gefundenen Werthe<sup>1)</sup>, nämlich  $\omega = 1,510$  bis  $1,505$ ,  $\epsilon = 1,472$  bis  $1,465$ , stimmen ziemlich mit den unserigen.

23. Unterschweifelsaures Kali:  $K^2 S^2 O^6$ .

*Hexagonal*:  $a : c = 1 : 0,6466$  (Weifs).

*Optischer Charakter*: positiv.

Dieses Salz, welches von Heeren als in rhombischen Formen krystallisirend beschrieben wurde, ist nach den Untersuchungen des Hrn. Weifs, die von den unseren bestätigt werden, wirklich einaxig und seine Formen gehören dem hexagonalen Systeme an. Die Krystalle sind hauptsächlich Combinationen von zwei regulären hexagonalen Prismen, am Ende mit einer hexagonalen Pyramide von  $145^\circ 16'$ . Die etwas voluminösen Krystalle sind gefurcht oder gestreift, während die kleinen vollkommen klar sind und sehr glänzende Flächen haben, so daß selbst die kleinsten Prismen sehr scharfe gebrochene Bilder geben.

Mittelst dieser kleinen natürlichen Prismen haben wir die Brechungsindexe bestimmt.

	<i>p</i>	$60^\circ 0'$	$60^\circ 0'$	Mittel.
$\omega$	$C$ . .	1,4532	1,4532	1,4532
	$D$ . .	1,4550	1,4550	1,4550
	$F$ . .	1,4595	1,4595	1,4595
$\epsilon$	$C$ . .	1,5120	1,5119	1,5119
	$D$ . .	1,5153	1,5153	1,5153
	$F$ . .	1,5240	1,5238	1,5239

24. Unterschweifelsaures Rubidium:  $Rb^2 S^2 O^6$ .

*Hexagonal*:  $a : c = 1 : 0,6307$  (Piccard).

*Optischer Charakter*: positiv.

Das Ansehen der Krystalle war vollkommen denen des Kalisalzes ähnlich. Der Winkel der Pyramide ist  $145^\circ 47'$ .

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XXXIII.*

Zu den Bestimmungen waren die Prismen aus natürlichen Flächen gebildet.

	<i>p</i>	30° 0'	60° 0'	Mittel.
$\omega$	<i>C</i> . .	1,4554	1,4558	1,4556
	<i>D</i> . .	1,4570	1,4578	1,4574
	<i>F</i> . .	1,4622	1,4624	1,4623
$\varepsilon$	<i>C</i> . .	1,5036	1,5046	1,5041
	<i>D</i> . .	1,5075	1,5080	1,5078
	<i>F</i> . .	1,5169	1,5165	1,5167

25. Unterschwefelsaurer Kalk:  $\text{Ca S}^2 \text{O}^6 + 4 \text{H}^2 \text{O}$ .

*Hexagonal rhomboëdrisch*:  $a : c = 1 : 1,500$ .

*Optischer Charakter*: negativ.

Brechungsvermögen sehr schwach. Die Krystalle sind in der Regel sehr dünne hexagonale Blättchen, deren Seitenflächen zweien correspondirenden Rhomboëdern angehören, entwickelt als eine hexagonale Pyramide. Die Tafeln, welche dick genug waren, um brechende Prismen daraus zu bereiten, waren durch Superposition von zwei oder mehr Individuen gebildet, so daß die für die Brechungsindexe erhaltenen Werthe nicht sehr genau sind. Wegen der Form der Krystalle wurden die Prismen winkelrecht gegen die Krystallaxe geschnitten, und die Basis war eine der Flächen des Prismas. Die beiden gebrochenen Bilder in diesen Prismen coincidirten indess wegen des sehr schwachen Brechungsvermögens, so daß die Bestimmungen nur die ordentlichen Indexe gaben.

	<i>p</i>	28° 20'
$\omega$	<i>C</i> . .	1,5472
	<i>D</i> . .	1,5499
	<i>F</i> . .	1,5576

Außer diesem Prisma haben wir noch eins geschnitten, welches zwar zwei wohl getrennte gebrochene Bilder gab, die sich aber beide, bei Untersuchung mit einem Nicol, als ordentliche erwiesen. Wahrscheinlich ist dieses Phä-

nomen davon abzuleiten, daß die dicke Tafel, aus welcher das Prisma geschnitten worden, aus zwei schief auf einander liegenden Lamellen bestand. Die mit diesem Prisma erhaltenen Werthe sind:

	$p$	$42^{\circ} 51'$	
$\omega$	$C$	$1,5463$	$1,5493$
	$D$	$1,5493$	$1,5526$
	$F$	$1,5570$	$1,5600$

Das Bild, auf welche sich die letzte Columnne von Indexen bezieht, war sehr undeutlich, wahrscheinlich sind die ersteren Werthe vorzuziehen, um so mehr, als sie mit denen des ersten Prismas ziemlich übereinstimmen.

26. Unterschweifelsaurer Strontian:  $\text{Sr S}^2 \text{O}^6 + 4\text{H}^2 \text{O}$ .

*Hexagonal*:  $a : c = 1 : 1,5024$  (Heeren).

*Optischer Charakter*: negativ. Brechungsvermögen sehr schwach.

Die Krystalle waren vollkommen denen des Kalisalzes ähnlich; nur waren die Tafeln etwas dicker. Spaltbarkeit wenig ausgesprochen parallel der Basis.

Die Prismen wurden winkelrecht gegen die Krystallaxe geschnitten; nur bei dem dritten waren die Bilder getrennt.

	$p$	$58^{\circ} 28'$	$29^{\circ} 22'$	$56^{\circ} 56'$	Mittel.		
$\omega$	$C$	1,5262	1,5273	1,5263	1,5266		
	$D$	1,5294	1,5302	1,5295	1,5296		
	$F$	1,5366	1,5378	1,5369	1,5371		
$\nu$	$C$	—	—	1,5256	woraus $\epsilon$	$C$	1,5232
	$D$	—	—	1,5285		$D$	1,5252
	$F$	—	—	1,5356		$F$	1,5312

Aus den anomalen Indexen des ersten Prismas leitete man auf gewöhnliche Weise die außerordentlichen Indexe ab, indem man in der Formel (2) der Einleitung  $l = 28^{\circ} 28'$  nahm. Wegen des schwachen Brechungsvermögens können die berechneten Indexe nicht sehr genau seyn.

27. Unterschweifelsaures Blei:  $\text{Pb S}^2 \text{O}^6 + 4 \text{H}^2 \text{O}$ .

*Hexagonal*:  $a : c = 1 : 1,4696$  (Heeren).

*Optischer Charakter*: positiv.

Die klaren Krystalle bestanden aus einem oder mehreren an der Basis abgestumpften Rhomboëdern. Der Winkel des Hauptrhomboëders ist  $111^\circ 48'$ . Die Flächen haben vollkommen Glanz, sind aber fast alle mehr oder weniger gestreift. Deutliche Spaltbarkeiten nicht vorhanden.

Die drei Prismen zu den Bestimmungen waren gebildet, das eine aus zwei gegenüber liegenden Flächen der correspondirenden Rhomboëder, und die beiden anderen aus einer natürlichen Rhomboëderfläche und einer anderen nahezu der Basis parallel geschnittenen. Mithin waren die brechenden Kanten der drei Prismen winkelrecht zur Krystallaxe. Das erste derselben gab indeß unmittelbar die beiden hauptsächlichen Brechungsindexe, weil es symmetrisch ist gegen die Krystallaxe. Aus den anomalen Indexen, die mit den beiden anderen Prismen erhalten wurden, deren Lage fast dieselbe war, leitete man die außerordentlichen Indexe ab, mittelst der gewöhnlichen Formel, worin  $l = 30^\circ 13'$  für das Mittel aus beiden Prismen.

	$p$	$58^\circ 54'$	$60^\circ 37'$	$60^\circ 14'$	Mittel.
$\omega$	$C$	1,6290	1,6300	1,6301	1,6295
	$D$	1,6346	1,6352	1,6355	1,6351
	$F$	1,6476	1,6483	1,6486	1,6481
$\varepsilon$	$C$	1,6484	1,6500		1,6492
	$D$	1,6529	1,6533		1,6531
	$F$	1,6661	1,6670		1,6666

Die anomalen Indexe, mittelst deren die außerordentlichen für die beiden letzten Prismen berechnet wurden, sind:

$\nu$	$C$	1,6346	1,6349
	$D$	1,6400	1,6403
	$F$	1,6527	1,6530

28. Selensaures Zink:  $\text{Zn Se O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ .

*Tetragonal*:  $a : c = 1 : 1,8949$  (Topsoe).

*Optischer Charakter*: negativ.

Die klaren Krystalle waren Combinationen der Basis mit mehren Octaëdern und dem tetragonalen Prisma. Der Winkel des Hauptoctaëders war  $97^\circ 1'$ . Spaltbarkeit vollkommen parallel der Basis.

Die Prismen waren parallel der Krystallaxe geschnitten.

	<i>p</i>	$45^\circ 32'$	$59^\circ 40'$	Mittel.
$\epsilon$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \\ G' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \\ . \end{array} \right. \begin{array}{l} 1,5000 \\ 1,5037 \\ 1,5107 \\ 1,5161 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5009 \\ 1,5041 \\ 1,5109 \\ 1,5169 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5004 \\ 1,5039 \\ 1,5108 \\ 1,5165 \end{array} \right.$
$\omega$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \\ G' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \\ . \end{array} \right. \begin{array}{l} 1,5252 \\ 1,5292 \\ 1,5365 \\ 1,5425 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5259 \\ 1,5291 \\ 1,5369 \\ 1,5429 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5255 \\ 1,5291 \\ 1,5367 \\ 1,5427 \end{array} \right.$

29. Selensaures Nickel:  $\text{Ni Se O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ .

*Tetragonal*:  $a : c = 1 : 1,8364$  (Topsoe).

*Optischer Charakter*: negativ.

Die Krystallform war der des Zinksalzes vollkommen ähnlich. Die Krystalle, in Richtung der Axe etwas abgeplattet, spalteten vollkommen gut nach der Basis.

Die Prismen waren parallel der Krystallaxe geschnitten, so daß sie unmittelbar die beiden Hauptbrechungsindexe gaben.

	<i>p</i>	$52^\circ 12'$	$67^\circ 0'$	Mittel.
$\epsilon$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \\ G' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \\ . \end{array} \right. \begin{array}{l} 1,5091 \\ 1,5123 \\ 1,5200 \\ 1,5261 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5088 \\ 1,5127 \\ 1,5193 \\ 1,5255 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5089 \\ 1,5125 \\ 1,5196 \\ 1,5258 \end{array} \right.$
$\omega$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \\ G' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \\ . \end{array} \right. \begin{array}{l} 1,5356 \\ 1,5395 \\ 1,5476 \\ 1,5541 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5358 \\ 1,5391 \\ 1,5471 \\ 1,5537 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5357 \\ 1,5393 \\ 1,5473 \\ 1,5539 \end{array} \right.$



30. Schwefelsaures Nickel:  $\text{NiSO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ .*Tetragonal*:  $a : c = 1 : 1,9062$  (Mitscherlich).*Optischer Charakter*: negativ.

Voluminöse Krystalle, Formen und Spaltbarkeiten vollkommen denen des entsprechenden selensauren Salzes ähnlich. Der Winkel des Hauptoctaëders war  $96^\circ 57'$ . Die Krystalle, gewöhnlich tafelförmig nach der Basis, wurden dadurch dargestellt, daß man eine, einen großen Ueberschuß von Schwefelsäure enthaltende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam abdampfen liefs.

	<i>p</i>	$50^\circ 53',5$	$39^\circ 23',5$	$42^\circ 19',5$	$48^\circ 14',5$	Mittel
$\epsilon$	<i>C</i> .	1,4844	—	—	—	1,4844
	<i>D</i> .	1,4873	—	—	—	1,4873
	<i>F</i> .	1,4930	1,4929	—	—	1,4930
$\omega$	<i>C</i> .	1,5080	—	1,5074	1,5081	1,5078
	<i>D</i> .	1,5110	—	1,5108	1,5108	1,5109
	<i>F</i> .	1,5175	1,5168	1,5173	1,5173	1,5173
	<i>G'</i> .	1,5230	—	1,5230	1,5223	1,5228

Die beiden ersten Prismen waren parallel der Krystallaxe und gaben somit die beiden Hauptindexe; die beiden letzten dagegen waren winkelrecht gegen die Axe; sie hatten jedoch eine solche Lage, daß man daraus nicht die anomalen Indexe zur Berechnung der außerordentlichen Indexe herleiten konnte.

31. Schwefelsaures Beryllium:  $\text{BeSO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$ .*Tetragonal*:  $a : c = 1 : 0,9461$  (Topsoe).*Optischer Charakter*: negativ.

Farblose Octaëder von  $93^\circ 10',5$ , deren Seitenkanten abgestumpft waren durch die Flächen eines quadratischen Prismas. Die Flächen aller etwas voluminösen Individuen waren gekrümmt und wenig nett, so daß die Orientirung der brechenden Prismen gegen die Krystallaxe nicht sehr genau war.

Diesem Umstande, welcher blofs auf die Bestimmung der auferordentlichen Indexe Einfluß hatte, fügte sich ein anderer hinzu, welcher auch für die ordentlichen Indexe ziemlich beträchtliche Schwankungen hervorrief. Alle Krystalle nämlich, welche sich wegen ihrer Gröfse zum Schneiden von Prismen eigneten, waren Zwillinge, oder bestanden aus einem Aggregat von mehreren Individuen.

	<i>p</i>	38° 22'	42° 20'	65° 49'
<i>v</i>	<i>C</i> . .	1,4617	1,4638	1,4595
	<i>D</i> . .	1,4646	1,4666	1,4621
	<i>F</i> . .	1,4704	1,4724	1,4676
<i>ω</i>	<i>C</i> . .	1,4684	1,4689	1,4700
	<i>D</i> . .	1,4723	1,4713	1,4725
	<i>F</i> . .	1,4773	1,4778	1,4785

Die beiden ersten Prismen waren gebildet aus einer polirten und mit Glasplatte belegten Octaëderfläche und einer anderen, in der Zone (0 0 1) (1 1 1) geschnittenen. Die auferordentlichen Brechungsindexe, berechnet mit Hülfe der Mittelangaben dieser beiden Prismen (für *l* der Formel (2) gleich 26° 22',5) sind:

$$\varepsilon_c = 1,4367 \quad ; \quad \varepsilon_D = 1,4391 \quad ; \quad \varepsilon_F = 1,4450.$$

Für das letzte Prisma, gebildet aus zwei gegenüber liegenden, indess polirten und mit Glasplatten belegten, Octaëderflächen am Ende einer der horizontalen Axen, ist *l* = 33° 49' und folglich:

$$\varepsilon_c = 1,4381 \quad ; \quad \varepsilon_D = 1,4399 \quad ; \quad \varepsilon_F = 1,4450.$$

Mittlere Werthe:

<i>ε</i>	<i>C</i> . .	1,4374	<i>ω</i>	<i>C</i> . .	1,4691
	<i>D</i> . .	1,4395		<i>D</i> . .	1,4720
	<i>F</i> . .	1,4450		<i>F</i> . .	1,4779

### Anhang zu den einaxigen Krystallen.

Die folgenden Salze, deren Zerfließbarkeit, Mangel an Durchsichtigkeit und wenig vortheilhafte Entwicklung dem vollständigen optischen Studium hinderlich waren, sind bloß unter dem Polarisationsmikroskop untersucht worden.

32 — 34. Gruppe von Chlorostannaten:



*Rhomboëder*:  $127^\circ - 128^\circ 17'$  (Jørgensen).

*Optischer Charakter*: positiv.

Spaltbarkeiten vollkommen nach dem horizontalen Prisma.

35 — 39. Gruppe von Chloroplatinaten:



*Rhomboëder*:  $126^\circ 10' - 127^\circ 32'$ .

*Optischer Charakter*: positiv.

Spaltbarkeiten vollkommen parallel dem Prisma.

40. Bromoplatinat von Nickel:  $\text{Pt} \text{Br}^4, \text{Ni} \text{Br}^2 + 6 \text{H}^2 \text{O}.$

*Rhomboëder*:  $127^\circ 34'.$

*Optischer Charakter*: positiv. Brechungsvermögen sehr schwach.

41 — 42. Gruppe von Chloroplatinaten:



*Rhomboëder*:  $113^\circ 40' - 113^\circ 34'.$

*Optischer Charakter*: positiv.

43 — 45. Gruppe von Bromoplatinaten:



*Rhomboëder*:  $114^\circ 0' - 114^\circ 12'.$

*Charakter*: positiv.

### III. Rhombische zweiachsigc Krystalle.<sup>1)</sup>

46. Unterschwefelsaures Lithion:  $\text{Li}^2 \text{S}^2 \text{O}^6 + 2 \text{H}^1 \text{O}$ .

$a : b : c = 1 : 0,9657 : 0,5779$  (Rammelsberg).

Dieses Salz, welches Hr. Rammelsberg neuerdings beschrieben hat<sup>2)</sup>, krystallisirt in länglichen, durchsichtigen, ziemlich voluminösen Prismen (0 1 1), deren stumpfe Kanten abgestumpft sind durch die Flächen (0 1 0), und die mit den Flächen des Prismas (1 1 0) endigen:

$$0\ 1\ 1 : 0\ 1\ 1 = 61^\circ\ 48', \quad 1\ 1\ 0 : 1\ 1\ 0 = 86^\circ\ 0'.$$

Spaltbarkeit vollkommen parallel der Ebene (0 1 0).

Die Ebene der optischen Axen ist parallel dem Längensinn des Prismas (0 1 1), und winkelrecht auf der Ebene (0 1 0), deren Normale zusammenfällt mit der Halbierungslinie des scharfen Winkels. Der Charakter ist positiv.

Die optische Orientirung ist also:  $a, c, b$ .

Die Prismen waren parallel den Krystallaxen  $a$  und  $b$  geschnitten. Die Bestimmungen sind indess wegen der Zerfließlichkeit der Krystalle wenig genau.

Prismen parallel der Axe  $a$ :

$$R : a = 0.$$

	$p$	$40^\circ\ 43',5$	$58^\circ\ 20'$	Mittel.
$\mu_a$	$C$	1,5459	1,5465	1,5462
	$D$	1,5484	1,5491	1,5487
	$F$	1,5545	1,5552	1,5548
$\nu_a$	$C$	1,5591	1,5622	—
	$D$	1,5624	1,5653	—
	$F$	1,5708	1,5734	—
	$R : c$	$20^\circ\ 22'$	$29^\circ\ 10'$	

1) Mit  $R : a$ ,  $R : b$ ,  $R : c$  bezeichnen wir bei den rhombischen Krystallen die Winkel, welche die Krystallaxen mit den Ebenen bilden, die die brechenden Prismen halbiren.

2) Pogg. Ann. Bd. 128, S. 320.

Prisma parallel der Axe  $c$ :

$$R : c = 0^\circ.$$

$$\begin{array}{rcl} & p & 35^\circ 39' \\ \nu. \left\{ \begin{array}{l} C \quad . \quad . \quad 1,5509 \\ D \quad . \quad . \quad 1,5534 \\ F \quad . \quad . \quad 1,5602 \end{array} \right. \\ \\ \mu. \left\{ \begin{array}{l} C \quad . \quad . \quad 1,5565 \\ D \quad . \quad . \quad 1,5600 \\ F \quad . \quad . \quad 1,5680 \end{array} \right. \\ & R : a & 26^\circ 11' \end{array}$$

*Winkel der optischen Axen.* — Mittelst zwei der Ebene (0 1 0) parallel geschnittenen Platten, fand sich der Winkel zwischen den optischen Axen in Oel:

1.  $[(AB)]_D = 84^\circ 13' \quad e = 1^{\text{mm}}, 200 \quad N = 24$
2.  $[(AB)]_D = 84^\circ 6' \quad e = 0^{\text{mm}}, 800 \quad N = 16.$

Aus der Zahl der schwarzen Ringe ergab sich mittelst der Formel (25) der Einleitung:

$$(\mu_e - \mu_s)_D = 0,0118,$$

woraus durch Substitution des für  $\mu_s$  gefundenen Mittelwerthes folgt:

$$\mu_e \quad . \quad . \quad . \quad 1,5605 \text{ für die Linie } D,$$

was ziemlich mit dem direct gefundenen Werth übereinstimmt.

Alle durch die drei Prismen direct gefundenen Werthe erlaubten mittelst der Formel (15) der Einleitung die unbekannten Indexe  $\mu_b$  zu berechnen:

$$\mu_b \quad . \quad . \quad . \quad 1,5763, \quad 1,5788, \quad 1,5887.$$

Man darf jedoch diesen Zahlen keinen zu grossen Werth beilegen, weil die Zerfließlichkeit der Krystalle die in den Rechnungen eine wichtige Rolle spielende Orientirung der Prismen etwas unsicher machte.

Aus dem Winkel zwischen den Axen in Oel  $[(AB)]_D = 84^\circ 10'$ , ergaben sich folgende Werthe für den scheinbaren und den wahren Winkel der Axen:

$$(AB)_D = 159^\circ 49', \quad AB_D = 78^\circ 16'.$$



	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$
<i>C</i> . . .	1,5462	1,5763	1,5565
<i>D</i> . . .	1,5487	1,5788	1,5602
<i>F</i> . . .	1,5548	1,5887	1,5680.

47. Unterschweifelsaures Silber:  $\text{Ag}^2 \text{S}^2 \text{O}^6 + 2 \text{H}^2 \text{O}$ .

$$a : b : c = 1 : 0,9850 : 0,5802 \text{ (Heeren).}$$

Farblose Prismen, deren Kanten durch die Flächen (1 0 0) und (0 1 0) abgestumpft sind, und am Ende Octaëderflächen (1 1 1) tragen. Die stumpfen Endkanten des Octaëders sind abgestumpft durch die Flächen (0 1 1):

$$1 \bar{1} 0 : 1 1 0 = 90^\circ 52' ; \quad 0 1 1 : 0 \bar{1} 1 = 61^\circ 6'$$

Spaltbarkeiten vollkommen parallel den Flächen des Prismas (1 1 0).

Die Ebene der optischen Axen fällt zusammen mit der Ebene der Krystallaxen *ab*; die Halbirungslinie des scharfen Winkels ist parallel der Axe *a*. Der Charakter ist negativ.

Die optische Orientirung ist folglich:

$$\underline{a}, c, \underline{b}.$$

Die brechenden Prismen, aus glänzenden, natürlichen Flächen gebildet, waren parallel den Krystallaxen *a* und *b*, so daß sie unmittelbar die beiden Indexe  $\mu_a$  und  $\mu_c$  gaben. Diejenigen, welche der Axe *a* parallel waren, waren zu gleicher Zeit symmetrisch in Bezug auf die Axe *b*, woraus hervorgeht, daß das gebrochene Bild, dessen Schwingungsebene winkelrecht ist gegen die brechende Kante, die Indexe  $\mu_c$  giebt.

Prismen parallel der Axe *c*:

	<i>p</i>	45° 26' <sup>1)</sup>	44° 34'	Mittel.
$\nu_c$ {	<i>C</i> . .	1,6552	1,6321	—
	<i>F</i> . .	1,6709	1,6453	—
$\mu_c$ {	<i>C</i> . .	1,6571	1,6576	1,6578
	<i>F</i> . .	1,6743	1,6753	1,6748
	<i>R : b</i>	22° 43'	67° 43'	

1) Die angeführten Werthe sind Mittel, erhalten mit zwei Prismen, deren Angaben vollkommen übereinstimmten.

Beide Prismen waren aus einer Fläche des Prismas (1 1 0) gebildet, während die andere Fläche bei dem ersten Prisma eine Fläche (1 0 0), bei dem zweiten aber eine (0 1 0) war.

Prismen parallel der Axe  $a$ , symmetrisch gegen  $b$ :

	$p$	60° 51'	60° 54'	Mittel.
$\mu_a$ { $C$ . .		1,6271	1,6271	1,6271
$\mu_a$ { $F$ . .		1,6409	1,6399	1,6404
$\mu_b$ { $C$ . .		1,6601	1,6601	1,6601
$\mu_b$ { $F$ . .		1,6775	1,6771	1,6773

Die Prismen waren gebildet aus den Flächen 0 1 1 und 0  $\bar{1}$  1, die am Ende der Axe  $b$  liegen.

Aus den anomalen Indexen  $\nu$ , leitete man mittelst der Formel (15) der Einleitung die beiden Hauptindexe ab, nämlich  $\mu_b$  und  $\mu_a$ :

$$\begin{array}{l} \mu_b \quad . \quad . \quad 1,6601 \quad 1,6764 \\ \mu_a \quad . \quad . \quad 1,6275 \quad 1,6403 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{für die Linien } C \text{ und } F, \end{array} \right.$$

welche vollkommen mit den direct gefundenen übereinstimmen.

Der Winkel der optischen Axen wurde nicht direct bestimmt. Wir maßen nur den Winkel, welche die Axen in Oel beim Austritt aus dem Prisma (1 1 0) machten.

1. Prisma  $[(A_1 B_1)] = 23^\circ 27'$
  2. Prisma  $[(A_1 B_1)] = 23^\circ 15'$
- } für weißes Licht.

Der Winkel der Axen, der scheinbare wie der wahre, berechnet mittelst der Brechungsindexe, ist:

$$\begin{array}{ll} (AB)_c = 56^\circ 48' & (AB)_f = 47^\circ 59' \\ AB_c = 33^\circ 21' & AB_f = 28^\circ 6' \end{array}$$

Die mittleren Werthe der Brechungsindexe sind:

	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$
$C$ . .	1,6272	1,6601	1,6573
$F$ . .	1,6404	1,6770	1,6748.

48. Schwefelsaures Kali:  $K^2SO^4$ .

$$a : b : c = 1 : 0,7464 : 0,5727 \text{ (Mitscherlich).}$$

Die sowohl parallel der Axe  $b$  als nach der Axe  $c$  verlängerten Krystalle hatten die bekannten Formen. Sie waren oft abgeplattet nach  $(100)$ :

$$110 : 1\bar{1}0 = 106^\circ 32' \quad 101 : 10\bar{1} = 120^\circ 24'$$

Die Spaltbarkeiten parallel den Flächen  $(100)$  und  $(010)$  nicht sehr ausgesprochen.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Ebene  $(001)$ . Die Halbirungslinie des scharfen Winkels coincidirt mit der Krystallaxe  $b$ . Der Charakter ist positiv.

Die optische Orientirung wird folglich repräsentirt durch:

$$a, c, b.$$

Die Prismen sind geschnitten und mit Glasplatten belegt, ausgenommen die beiden ersten.

Prismen parallel der Axe  $b$ :

	$p$	$60^\circ 22'$	$60^\circ 11'$	$64^\circ 7'$
$\mu_s \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,4960 \\ 1,4984 \\ 1,5032 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,4965 \\ - \\ 1,5029 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,4960 \\ 1,4981 \\ 1,5030 \end{array} \right\}$

Die beiden ersten Prismen waren gebildet aus natürlichen Flächen von der Zone  $(100)$ ,  $(\bar{1}01)$ .

Prismen parallel der Axe  $c$ :

	$p$	$61^\circ 34'$	$34^\circ 25'$
$\mu_s \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \\ G' \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} . \\ . \\ . \\ . \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,4926 \\ 1,4946 \\ 1,4991 \\ - \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,4933 \\ 1,4948 \\ 1,4997 \\ 1,5038 \end{array} \right\}$

Prisma parallel der Axe  $c$  und symmetrisch gegen die Axe  $b$ :

	$p$	$63^\circ 50'$
$\mu_s \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,4924 \\ 1,4944 \\ 1,4989 \end{array} \right\}$
$\mu_s \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,4951 \\ 1,4974 \\ 1,5020 \end{array} \right\}$

*Winkel der optischen Axen.* — Die Platten waren geschnitten, sowohl parallel den Flächen (1 0 0), und winkelrecht gegen die Halbirungslinie des stumpfen Winkels, als auch gegen die Fläche (0 1 0).

1. Platte  $[(A'B)] = 115^\circ 40'$ ,  $e' = 0,750$ ,  $N' = 3,5$
2. Platte  $[(A'B)] = 115^\circ 35'$ ,  $e' = 1,025$ ,  $N' = 4,75$
3. Platte  $[(AB)]_D = 68^\circ 10'$ ,  $e = 1,295$ ,  $N = 2,75$ .

Der Mittelwerth für den stumpfen Winkel zwischen den Axen in Oel  $[(A'B)] = 115^\circ 37'$ , giebt für den wahren Winkel:

$$AB = 67^\circ 28',$$

während  $[(AB)]_D = 68^\circ 10'$  giebt:

$$AB_D = 66^\circ 40'.$$

Da kein Grund vorhanden ist, eine der Beobachtungen den andern vorzuziehen, so nehmen wir zu den Berechnungen den mittleren Werth:

$$AB = 67^\circ 4'.$$

Aus der Anzahl der rings um die Halbirungslinien beobachteten schwarzen Ringe, folgerte man für die Platten 1 und 2:

$$(\mu_s - \mu_e)_D = 0,00274,$$

woraus, wenn man für  $\mu_s$  den durch die Prismen gefundenen Werth substituirt:

$$\mu_e = 1,4953 \text{ für die Linie } D.$$

Die dritte Platte dagegen giebt:

$$(\mu_e - \mu_s)_D = 0,00125,$$

woraus

$$\mu_s = 1,4933 \text{ für die Linie } D.$$

Aus dem Winkel der optischen Axen, combinirt mit den direct gefundenen Indexen  $\mu_s$  und  $\mu_e$  ergibt sich:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
$\mu_s$ . . .	1,4911	1,4932	1,4976,

dessen Werth für die Linie *D* mit der oben gefundenen Zahl zusammenfällt.

Mittlere Werthe:

$$AB = 67^{\circ} 4' \text{ und } (AB) = 111^{\circ} 19'.$$

	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$
$C$ . .	1,4911	1,4959	1,4928
$D$ . .	1,4932	1,4980	1,4946
$F$ . .	1,4976	1,5029	1,4992

De Senarmont hat früher gefunden:

$$\beta = 1,494 \quad AB = 66^{\circ} 54'$$

Descloizeaux fand für die gelben Strahlen:

$$\alpha = 1,4970, \quad \beta = 1,4935, \quad \gamma = 1,4920$$

woraus sich berechnet:

$$AB = 66^{\circ} 30' \quad (AB) = 109^{\circ} 57',$$

während er fand  $(AB) = 107^{\circ}$  bis  $108^{\circ}$  und zuweilen  $109^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

Später fand derselbe  $(AB) = 110^{\circ} 15'$  bis  $110^{\circ} 26'$  für die rothen und blauen Theile des Spectrums <sup>2)</sup>.

#### 49. Selensaures Kali: $K^2 Se O^4$ .

$$a : b : c = 1 : 0,7296 : 0,5724 \text{ (Mitscherlich).}$$

Die Krystalle sind denen des schwefelsauren Salzes vollkommen ähnlich und spaltbar parallel den Flächen  $(010)$  und  $(100)$ .

$$101 : \bar{1}01 = 59^{\circ} 35', \quad 210 : 2\bar{1}0 = 68^{\circ} 12'.$$

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Krystallfläche  $(001)$ , die Halbirungslinie parallel der Axe  $b$ . Der Charakter positiv. Die Orientirung ist also:

$a, c, b$ .

Die Prismen waren parallel der Axe  $b$  geschnitten.

	$p$	$67^{\circ} 45'$	$42^{\circ} 45'$	$69^{\circ} 29'$	$65^{\circ} 0'$
$\nu_s$ $\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$		1,5365	1,5323	—	1,5354
		1,5393	1,5353	1,5379	1,5384
		1,5466	1,5419	—	1,5455
$\mu_s$ $\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$		1,5431	1,5412	—	1,5423
		1,5460	1,5442	1,5449	1,5451
		1,5534	1,5511	—	1,5523
$R : c$		$26^{\circ} 20'$	$81^{\circ} 35'$	$42^{\circ} 17',5$	$32^{\circ} 30'$

1) *Ann. des Mines, Sér. V, T. XIV, p. 359.*

2) *Mém. des savants étrangers, T. XVIII, p. 608.*



Mittelst der Formel (15) der Einleitung ergaben sich aus den für  $\nu_s$  und  $\mu_s$  gefundenen Werthen die unbekannten Hauptindexe  $\mu_s$  und  $\mu_e$ . Auf diese Weise erhält man:

$\mu_e$	.	.	1,5373	1,5402	1,5475
$\mu_s$	.	.	1,5323	1,5353	1,5419.

*Winkel der optischen Axen.* — Die parallel der Ebene (1 0 0) geschnittenen Platten waren winkelrecht zur Halbirungslinie des stumpfen Winkels.

Der Winkel zwischen den Axen in Oel fand sich:

1. Platte  $[(A'B)]_D = 110^\circ 47'$ ,  $e' = 1,095$ ,  $N' = 10,5$
2. Platte  $[(A'B)]_D = 111^\circ 5'$ ,  $e' = 0,485$ ,  $N' = 4,5$ .

Die zweite Platte war etwas schief gegen die Halbirungslinie.

Der Winkel, welchen die Axen in Oel machten, gesehen durch die Flächen des Prismas (1 1 0), wurde gleich  $77^\circ 1'$  gefunden. Durch die Formel:

$n \sin [\frac{1}{2} [(A_1 B_1)] - (b : 110)] = \mu_s \sin [\frac{1}{2} AB - (b : 110)]$ ,  
worin  $n$  den Brechungsindex des Oels,  $[(A_1 B_1)]$  den beobachteten Winkel  $= 77^\circ 1'$ ,  $AB$  den wahren Winkel und  $b : 110 = 36^\circ 44'$  bezeichnet, findet man:

$$AB_D = 76^\circ 50'.$$

Aus der Anzahl der Ringe rings um die Halbirungslinie erhält man durch die Formel (25) der Einleitung:

$$(\mu_s - \mu_e)_D = 0,0056,$$

woraus durch Substituiren des für  $\mu_s$  gefundenen Werthes:

$$\mu_e = 1,5394 \text{ für die Linie } D.$$

Aus dem beobachteten Werth der Axen ergibt sich mittelst des vorhergehenden Werthes  $\mu_e$  und des direct beobachteten  $\mu_s$ :

$$\mu_s = 1,5360 \text{ für die Linie } D.$$

Die auf diese Weise berechneten  $\mu_s$  und  $\mu_e$ , stimmen ziemlich mit den aus den anomalen Indexen hergeleiteten Werthen:

		$\mu_s$	$\mu_s$	$\mu_e$
<i>C</i>	. .	1,5323	1,5422	1,5373
<i>D</i>	. .	1,5353	1,5450	1,5402
<i>F</i>	. .	1,5417	1,5523	1,5475.

Aus der Platte 1 und dem Prisma erhält man folgende Mittelwerthe:

$$(AB)_v = 145^\circ 52' \quad AB = 76^\circ 40'.$$

50. Chromsaures Kali:  $K^2CrO_4$ .

$$a : b : c = 1 : 0,7297 : 0,5695 \text{ (Mitscherlich).}$$

Die Krystalle ähnelten vollkommen denen des schwefelsauren Salzes:

$$110 : \bar{1}10 = 72^\circ 14', \quad 101 : \bar{1}01 = 59^\circ 19'.$$

Die Ebene der optischen Axen ist winkelrecht zum Prisma  $110$ , die Halbirungslinie parallel der Axe  $a$  und der Charakter negativ.

Die optische Orientirung ist also:

$$\underline{a} \ c \ b.$$

Nur die wenig voluminösen Krystalle waren durchsichtig, so daß die brechenden Prismen, die aus kleinen, in Richtung der verticalen Axe verlängerten Krystallen geschnitten waren, weder scharfe Spectren gaben, noch genau orientirt waren.

Aus diesem Grunde war es unmöglich, die anomalen Indexe zur Bestimmung der beiden Indexe zu benutzen, die nicht unmittelbar durch Prismen gegeben waren.

Die Mittelwerthe aus den wenig übereinstimmenden, mit fünf parallelen Prismen erhaltenen Bestimmungen sind:

$$\beta = \mu_c \quad . \quad . \quad \overset{C}{1,7131} \quad \overset{D}{1,7254} \quad \overset{F}{1,7703}.$$

Diese Zahlen dürfen jedoch nur als angenäherte Werthe betrachtet werden.

Der Winkel der optischen Axen wurde bestimmt durch Messung am Prisma  $(100)$  in Oel:

$$1. \text{ Prisma } . \quad . \quad [(A_1 B_1)] = 40^\circ 51'$$

$$2. \text{ Prisma } . \quad . \quad [(A_1 B_1)] = 40^\circ 45'.$$

Durch die Formel:

$$n \sin i = \mu_c \sin [(110 : a) - \frac{1}{2} AB],$$

worin  $i$  den Winkel zwischen der Austrittsfläche und der optischen Axe, nämlich  $110 : A_1 = 33^\circ 16'$  bezeichnet,  $n$  der Brechungsindex des Oels ist, und  $110 : a = 53^\circ 40'$  erhält man als wahren und als scheinbaren Winkel:

$$AB = 51^{\circ} 40' \quad (AB) = 97^{\circ} 30',$$

De Senarmont erhielt früher <sup>1)</sup>:

$$\beta = 1,722, \quad AB = 49^{\circ} 32' \text{ und } (AB) = 92^{\circ} 20',$$

Grailich und v. Lang fanden: <sup>2)</sup>

$$(AB) = 92^{\circ} 0', \quad \varrho > \nu,$$

und Descloizeaux bekam: <sup>3)</sup>

$$(AB)_r = 105^{\circ} 0' \quad (AB)_\nu = 94^{\circ} 40'.$$

51. Selensaure Beryllerde:  $\text{Be Se O}^4 + 4 \text{H}^2 \text{O}$ .

$$a : b : c = 1 : 0,9602 : 0,9027 \text{ (Topsoe).}$$

Die Krystalle waren Combinationen zweier Prismen (0 1 1) und (1 0 1), verlängert im Sinne der Länge des Prismas (0 1 1). Die Flächen, obwohl vollkommen glänzend, waren jedoch gekrümmt, besonders die des Prismas (1 0 1). Die etwas voluminösen Krystalle bestanden aus der Vereinigung mehrerer Individuen, so daß eine genaue Bestimmung der Brechungsindexe schwierig war.

$$011 : 01\bar{1} = 93^{\circ} 32', \quad 101 : 10\bar{1} = 95^{\circ} 51'.$$

Die Ebene der optischen Axe ist parallel dem Prisma (0 1 1), die Halbirungslinie fällt zusammen mit der Axe c. Der Charakter ist negativ.

Die optische Orientirung ist daher:

$$c \ b \ a.$$

Die Prismen waren geschnitten und mit Glasplatten belegt.

Prismen parallel der Krystallaxe a.

	<i>p</i>	44° 19'	42° 35'	42° 0'	61° 30'	38° 25'
$\nu.$	<i>C</i>	1,4919	1,4932	1,4928	1,4651	1,4716
	<i>D</i>	1,4949	1,4962	1,4959	1,4678	1,4748
	<i>F</i>	1,5029	1,5036	1,5034	1,4743	1,4809
$\mu.$	<i>C</i>	1,4986	1,4996	1,4997	1,4981	1,5002
	<i>D</i>	1,5024	1,5032	1,5031	1,5013	1,5036
	<i>F</i>	1,5097	1,5106	1,5104	1,5087	1,5113
	<i>R : b</i>	21° 3',5	21° 55',5	22° 13'	73° 58'	62° 25',5

1) *Ann. de chim. et phys. Sér. III, T. XXXIII.*

2) *Sitzungsberichte der K. K. Akademie. Bd. XXVII, S. 22.*

3) *Ann. des Mines. Sér. V, T. XIV, p. 380.*

Die drei ersten Prismen waren auf dieselbe Weise geschnitten, so daß ihre Orientirungen fast identisch waren. Sie waren gebildet aus einer Fläche parallel der Fläche  $(0\ 1\ 1)$  und einer anderen, geschnitten auf der Kante  $0\ 1\ 1 - 0\ 1\ \bar{1}$ , am Ende der Axe  $b$ .

Die beiden letzten Prismen waren geschnitten aus einer Fläche  $0\ 1\ 1$  und einer anderen, geschnitten auf die Kante  $0\ 1\ 1 - 0\ \bar{1}\ 1$ , am Ende der Axe  $c$ .

Prismen parallel der Axe  $b$ .

	$p$	$42^\circ\ 29',5$	$41^\circ\ 5'$	Mittel.
$\mu_s$ { $C$	.	1,4978	1,4965	1,4971
$D$	.	1,5011	1,5000	1,5005
$F$	.	1,5089	1,5079	1,5084

Die Orientirung dieser Prismen in Bezug auf die Krystallaxen war nicht so genau hergestellt, um von den anomalen Indexen Gebrauch machen zu können.

*Winkel der optischen Axen.* — Zwei Platten, geschnitten parallel der krystallographischen Ebene  $(0\ 0\ 1)$  gaben für den scheinbaren Winkel:

1. Platte  $(AB) = 40^\circ\ 44'$

2. Platte  $(AB) = 40^\circ\ 41',5$ ,  $e = 0^{\text{mm}},820$ ,  $N = 2,75$ .

Aus der Anzahl der Ringe rings um die Halbirungslinie ergab sich:

$$(\mu_s - \mu_s)_D = 0,0020,$$

woraus durch Substitution von  $\mu_s$ , der mittlere Werth der Bestimmungen:

$$\mu_s = 1,5007 \text{ für die Linie } D,$$

was mit dem direct erhaltenen Werth vollkommen übereinstimmt.

Aus den anomalen Indexen  $\nu_s$  berechnen sich, durch die bekannte Formel, die Werthe für  $\mu_s$  und  $\mu_e$ , nämlich:

$\mu_s$	.	.	1,4977	1,5009	1,5085
$\mu_e$	.	.	1,4634	1,4663	1,4725.

von denen die für  $\mu_s$  vollkommen übereinstimmen mit den Zahlen, welche direct durch die der Axe  $b$  parallelen Prismen bestimmt wurden.

Anderseits kann man mit Hülfe derselben Formel die Brechungsindexe  $\mu_e$  aus  $\nu_e$  ableiten, in Combination mit den direct bestimmten  $\mu_e$ . Man erhält alsdann:

$$\mu_e \quad . \quad . \quad 1,4643 \quad 1,4665 \quad 1,4726,$$

welche genügend übereinstimmen mit den oben bloß aus den anomalen Indexen  $\nu_e$  hergeleiteten Werthen.

Die Mittel aus allen Untersuchungen sind:

$$\begin{array}{rcl} C & . & . \quad \mu_a \quad 1,4992 \quad \mu_b \quad 1,4973 \quad \mu_e \quad 1,4639 \\ D & . & . \quad 1,5027 \quad 1,5007 \quad 1,4664 \\ F & . & . \quad 1,5101 \quad 1,5084 \quad 1,4725 \\ (AB) & = & 40^\circ 43' \quad AB = 26^\circ 48'. \end{array}$$

52. Chromsaure Magnesia:  $\text{Mg Cr O}_4 + 4 \text{H}^2 \text{O}$ .

$$a : b : c = 1 : 0,9901 : 0,5735 \text{ (Murmman).}$$

Die Krystalle sind vollkommen denen des schwefelsauren Salzes ähnlich, nämlich längliche, fast rectanguläre Prismen, deren scharfe Kanten abgestumpft sind durch die Flächen (1 0 0); der Scheitel der Prismen ist gebildet durch die Flächen des Octaëders (1 1 1), das sich gewöhnlich als Tetraëder entwickelt. Spaltbarkeiten vollkommen parallel der Fläche (1 0 0).

Die Ebene der optischen Axe ist parallel der Ebene (0 0 1). Die Halbirungslinie coincidirt mit der Axe  $a$ . Der Charakter ist negativ.

Die optische Orientirung ist also:

$$a \ c \ b.$$

Die Prismen wurden geschnitten und mit Glasplatten belegt; sie waren parallel dem natürlichen Prisma (1 1 0). Die Resultate der Bestimmungen dürfen nur als approximativ betrachtet werden, wegen der Kleinheit und sehr unvollkommenen Durchsichtigkeit der Krystalle:

$$\begin{array}{rcl} p & 40^\circ 50' & 39^\circ 41' & 36^\circ 22' \\ \nu_e \left\{ \begin{array}{l} C & . & . & 1,5215 & 1,5525 \\ D & . & . & 1,5289 & - \end{array} \right. \\ \mu_e \left\{ \begin{array}{l} C & . & . & 1,5415 & 1,5415 \\ D & . & . & 1,5500 & - \end{array} \right. \\ R : a & 24^\circ 35' & & 62^\circ 54' \end{array}$$



Die Prismen waren gebildet aus einer Fläche parallel zu 110 und einer anderen, geschnitten bei den beiden ersten Prismen fast winkelrecht zur Spaltungsrichtung und bei dem letzteren parallel derselben.

Die anomalen Indexe, substituirt in der bekannten Formel, gaben die Brechungsindexe  $\mu_a$  und  $\mu_b$ :

$$\left. \begin{array}{l} \mu_a = 1,5131 \\ \mu_b = 1,5633 \end{array} \right\} \text{ für die Linie } C.$$

Anderseits kann man aus dem Winkel der optischen Axen, combinirt mit dem  $\mu_c$  und  $\nu_c$  der beiden ersten Prismen, die Werthe ableiten:

$$\left. \begin{array}{l} \mu_a = 1,5211 \\ \mu_b = 1,5680 \end{array} \right\} \text{ für die Linie } D.$$

Winkel zwischen den optischen Axen in Oel:

$$1. \text{ Platte} \quad . \quad . \quad [(AB)] = 80^\circ 24'$$

$$2. \text{ Platte} \quad . \quad . \quad [(AB)] = 80^\circ 30'.$$

Die Dispersion der Axen ist sehr energisch:  $\varrho < \nu$

Mittel			
	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$
<i>C</i> . .	1,5131	1,5633	1,5415
<i>D</i> . .	1,5211	1,5680	1,5500
$(AB) = 143^\circ 6'$		$AB = 75^\circ 28'$	

Grailich und v. Lang fanden  $(AB) = c \ 70^\circ$  und  $\varrho < \nu$  1).

53. Schwefelsaure Magnesia:  $MgSO_4 + 7H_2O$ .

$$a : b : c = 1 : 0,9901 : 0,5709 \text{ (Brooke).}$$

Die Krystalle waren bekannte Combinationen (110) (100) (111) (011). Das Octaëder war gewöhnlich der tetraëdrischen Hemiëdrie unterworfen. Spaltbarkeiten vollkommen parallel der Fläche (100):

$$110 : \bar{1}10 = 89^\circ 26', \quad 011 : 0\bar{1}1 = 56^\circ 56'.$$

Die Ebene der optischen Axen ist parallel den Krystallaxen *a* und *b*, von denen die erstere zusammenfällt

1) Sitzungsberichte der K. K. Akademie. Bd. XXVII, S. 25.

mit der Halbirungslinie des scharfen Winkels. Der Charakter ist negativ. Die optische Orientirung ist:

a c b.

Die brechenden Prismen waren alle parallel der Axe *c* geschnitten; ihre Orientirung in Bezug auf die Krystallaxen *a* und *b* wurde bestimmt durch Messung der Winkel, welche die geschnittenen Flächen mit den Flächen des natürlichen Prismas (1 1 0) machten.

<i>p</i>	47° 53'	70° 59'	56° 36'	59° 47',5	42° 31'	49° 12'	60° 33',5
$\nu.$ {	<i>C</i> 1,4313	1,4309	1,4320	1,4499	1,4524	1,4541	1,4566
	<i>D</i> 1,4331	1,4331	1,4340	1,4523	1,4551	1,4565	1,4591
	<i>F</i> 1,4383	1,4380	1,4388	1,4574	1,4602	1,4615	1,4644
$\mu.$ {	<i>C</i> 1,4533	1,4532	1,4536	1,4538	1,4524	1,4523	1,4530
	<i>D</i> 1,4562	1,4556	1,4551	1,4560	1,4551	1,4546	1,4554
	<i>F</i> 1,4612	1,4611	1,4604	1,4614	1,4602	1,4602	1,4609
<i>R: a</i>	0° 47'	9° 13',5	16° 25'	56° 11'	65° 58',5	69° 19'	75° 0'

Die anomalen Indexe des ersten der Prismen, dessen Halbirungslinie fast mit der Axe *a* zusammenfällt, müssen fast gleich seyn den Indexen  $\mu.$ , die entweder durch Rechnung oder direct durch das folgende Prisma gegeben sind.

Prisma parallel der Axe *c* und symmetrisch gegen die Axe *a*.

	<i>p</i>	73° 3'
$\nu. = \mu.$ {	<i>C</i> . .	1,4303
	<i>D</i> . .	1,4324
	<i>F</i> . .	1,4373
$\mu.$ {	<i>C</i> . .	1,4527
	<i>D</i> . .	1,4552
	<i>F</i> . .	1,4607

Prisma parallel mit *c* und symmetrisch gegen die Axe *b*.

	<i>p</i>	49° 13'
$\mu.$ {	<i>C</i> . .	1,4533
	<i>D</i> . .	1,4553
$\nu. = \mu.$ {	<i>C</i> . .	1,4589
	<i>D</i> . .	1,4611.

*Winkel der optischen Axen.* — Sieben Platten, geschnitten parallel der Richtung der Spaltbarkeit gaben für den scheinbaren Winkel ( $AB$ ):

$78^{\circ}30'$ ,  $78^{\circ}26'$ ,  $78^{\circ}23'$ ,  $78^{\circ}15'$ ,  $78^{\circ}15'$ ,  $78^{\circ}11'$ ,  $78^{\circ}9'$ .

Der Mittelwerth ist:

$$(AB) = 78^{\circ}18'.$$

Eine der Platten, deren Dicke  $e = 0^{\text{mm}},865$ , zeigte acht schwarze Ringe; da diese Platte den Axen  $b$  und  $c$  parallel war, so erhält man mit diesen Angaben  $(\mu_b - \mu_c)_D = 0,0055$ , woraus sich mit Hülfe des mittleren Werthes der Bestimmungen von  $\mu_c$  ergibt:

$$\mu_b = 1,4609,$$

was vollkommen mit der durch das erste Prisma direct gefundenen Zahl übereinstimmt.

Aus den anomalen Indexen  $\nu$ , ergeben sich mittelst der gewöhnlichen Formel die beiden Indexe  $\mu_a$  und  $\mu_b$ :

	$C$	$D$	$F$
$\mu_a$ . .	1,4307	1,4325	1,4374
$\mu_b$ . .	1,4577	1,4605	1,4657

Diese Werthe stimmen ziemlich mit denen, welche direct mit den beiden letzten Prismen gegeben werden.

Die Mittelwerthe aus allen Beobachtungen sind:

	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$
$C$ . .	1,4305	1,4583	1,4530
$D$ . .	1,4325	1,4608	1,4554
$F$ . .	1,4374	1,4657	1,4607

$$(AB) = 78^{\circ}18',$$

woraus:

$$AB = 51^{\circ}25'.$$

De Senarmont fand früher:<sup>1)</sup>

$$(AB) = 56^{\circ}56', AB = 38^{\circ}14', \beta = 1,454 \text{ bis } 1,459.$$

Hr. Miller fand:

$$\beta = 1,4817, (AB) = 79^{\circ}2', AB = 50^{\circ}52'.$$

Hr. Des Cloizeaux erhielt:<sup>2)</sup>

$$(AB)_c = 77^{\circ}59' \text{ bis } 78^{\circ}11' \text{ und } (AB)_b = 77^{\circ}43' \text{ bis } 78^{\circ}3',$$

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XXXIII.*

2) *Ann. de Mines. Sér. V. T. XIV. p. 375.*

während die HH. Grailich und v. Lang gaben:<sup>1)</sup>

$$(AB) = 56^{\circ} 50' \text{ und } \nu > \varrho.$$

54. Schwefelsaures Zink:  $\text{ZnSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ .

$$a : b : c = 1 : 0,9804 : 0,5631 \text{ (Brooke).}$$

Dieselben Krystalle, wie beim Magnesiasalz; nur sind am Octaëder oft alle seine Flächen entwickelt.

$$110 : 1\bar{1}0 = 91^{\circ} 7'; 011 : 0\bar{1}1 = 59^{\circ} 44'.$$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $(100)$ .

Die Ebene der optischen Axen ist winkelrecht zum Prisma  $(110)$ . Die Krystallaxe fällt zusammen mit der Halbirungslinie. Der optische Charakter ist negativ. Die optische Orientirung ist folglich:

$a c b$ .

Alle Prismen waren parallel der Axe  $c$  geschnitten:

	$p$	$78^{\circ} 11'$	$49^{\circ} 56'$	$40^{\circ} 16'$	$68^{\circ} 27',5$	
$\mu_e$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4770 \\ 1,4797 \\ 1,4855 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4783 \\ 1,4807 \\ 1,4867 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4775 \\ 1,4800 \\ 1,4858 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4776 \\ 1,4802 \\ 1,4860 \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4807 \\ 1,4833 \\ 1,4893 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4783 \\ 1,4807 \\ 1,4867 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4756 \\ 1,4778 \\ 1,4846 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4552 \\ 1,4576 \\ 1,4630 \end{array} \right.$
	$R : a$		$83^{\circ} 32'$	$69^{\circ} 25'$	$64^{\circ} 35'$	$10^{\circ} 12'$

Bei dem zweiten Prisma coïncidirten die beiden gebrochenen Bilder in der Lage der Minimal-Absenkung.

Die Orientirung der Prisma gegen die Axen  $a$  und  $b$  wurde bestimmt mittelst der Flächen des vertikalen Prismas.

Der scheinbare Winkel der optischen Axen, bestimmt mittelst zweier, zu  $(100)$  parallel geschnittener Platten, war:

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad (AB) = 70^{\circ} 58'$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad (AB) = 71^{\circ} 08'.$$

Aus den anomalen Indexen  $\nu_e$  berechnete man mittelst der Formel (15) die Werthe der beiden Hauptbrechungsindexe  $\mu_e$  und  $\mu_s$ , während die  $\mu_e$  direct gefunden wurden.

1) Sitzungsberichte der K. K. Akad. Bd. XXVII, S. 23.

Die Resultate der Bestimmungen sind:

	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$
$C$ . .	1,4544	1,4812	1,4776
$D$ . .	1,4568	1,4836	1,4801
$F$ . .	1,4620	1,4897	1,4860

Aus dem scheinbaren Winkel  $(AB) = 71^\circ 3'$  erhält man:

$$AB = 46^\circ 14'.$$

Die Dispersion der optischen Axen ist sehr schwach.

De Senarmont gab:<sup>1)</sup>

$$\beta = 1,483 \text{ bis } 1,486, (AB) = 64^\circ 18', AB = 44^\circ 2'.$$

Des Cloizeaux beobachtete:<sup>2)</sup>

$$(AB)_D = 70^\circ 23', (AB)_r = 70^\circ 6' \text{ und } \rho > \nu,$$

während Grailich und v. Lang fanden:<sup>3)</sup>

$$\rho > \nu.$$

#### 55. Schwefelsaures Nickel: $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

$$a : b : c = 1 : 0,9815 : 0,5656 \text{ (Marignac).}$$

Die Krystalle sind in ihren Hauptformen vollkommen denen der beiden vorhergehenden Salze ähnlich. Spaltbarkeiten vollkommen nach (100):

$$110 : 1\bar{1}0 = 91^\circ 04', 011 : 0\bar{1}1 = 59^\circ 54'.$$

Die optische Orientirung ist analog der des Magnesia- und der des Zinksalzes, nämlich

$$\underline{a} \text{ c } \underline{b}.$$

Die Prismen waren parallel der vertikalen Axe  $c$  geschnitten:

	$p$	$68^\circ 58'$	$71^\circ 22'$	$73^\circ 18'$	$71^\circ 22'$
$\mu_c$ {	$D$ . .	1,4887	1,4886	1,4893	1,4887
	$F$ . .	1,4952	1,4948	1,4949	1,4949
$\nu_c$ {	$D$ . .	1,4910	1,4911	1,4801	1,4672
	$F$ . .	1,4972	1,4972	1,4853	1,4737
	$R : a$	$78^\circ 57'$	$80^\circ 9'$	$45^\circ 31'$	$8^\circ 47'$

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XXXIII.*

2) *Ann. de Mines. Sér. V. T. XIV, p. 376.*

3) *Sitzungsberichte der K. K. Akad. Bd. XXVII. S. 24.*



Die anomalen Indexe  $\nu$ , geben mittelst der bekannten Formel die beiden Hauptindexe  $\mu_a$  und  $\mu_b$ .

Der scheinbare Winkel der optischen Axen ist:

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad (AB) = 64^\circ 16'$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad (AB) = 64^\circ 29'$$

$$3\text{te Platte} \quad . \quad . \quad (AB) = 64^\circ 20'$$

Die mittleren Werthe der Bestimmungen sind:

	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$
$D$ . .	1,4669	1,4921	1,4888
$F$ . .	1,4729	1,4981	1,4949
	$(AB) = 64^\circ 22'$		

woraus:

$$AB = 41^\circ 56'.$$

Brewster hat früher gefunden:

$$AB = 42^\circ 4'$$

V. v. Lang giebt:<sup>1)</sup>

$$(AB) = 64^\circ 12', \quad \rho > \nu$$

und den mittleren Index:

$$\beta = 1,4660, 1,4672, 1,4700$$

(für die rothen, gelben und grünen Strahlen). Diese Werthe sind viel geringer als die, welche wir mit einer ziemlich grossen Anzahl von Prismen gefunden haben.

Des Cloizeaux erhielt:<sup>2)</sup>

$$(AB)_r = 64^\circ 24' \text{ und } (AB)_v = 63^\circ 45'.$$

56. Selensaures Kadmium: <sup>3)</sup>  $\text{Cd Se O}_4 + 2 \text{H}^2 \text{O}$ .

$$a : b : c = 1 : 0,9753 : 0,8764.$$

Kleine Tafeln (100), seitlich begränzt durch die Flächen des Octaëders (111) und des horizontalen Prismas (021). Spaltbarkeit sehr ausgesprochen nach (100).

Die Ebene der optischen Axen ist winkelrecht zu den Flächen (100) und parallel zu der horizontalen Kante

1) Sitzungsberichte der K. K. Akad. Bd. XXXI. S. 99.

2) *Ann. des Mines. Sér. V. T. XIV, p. 476.*

3) Die krystallographische Beschreibung dieses Salzes findet sich in: „*Krystallodrafisk Kemiske Undersøgelse over de selensure Salte, af Topsoe, Kjöbenhavn 1870.*“

$02\bar{1} : 021$ , die Halbirungslinie des stumpfen Winkels fällt zusammen mit der Axe  $a$ . Die optische Orientirung ist folglich:  $\underline{c a b}$ .

Wegen der Kleinheit und tafelförmigen Entwicklung der Krystalle haben wir uns darauf beschränken müssen, den stumpfen Winkel der Axen um die Halbirungslinie in Oel zu messen.

1te Platte .  $[(A'B)] = 133^{\circ} 06'$   $e' = 0^{\text{mm}},525$   $N' = 8,0$   
 2te Platte .  $[(A'B)] = c133\ 12$   $e' = 0^{\text{mm}},765$   $N' = 11,5$   
 3te Platte .  $[(A'B)] = 130\ 58$   
 4te Platte .  $[(A'B)] = c131\ 08$

Die Platten 2 und 4 gaben nur approximative Werthe. Als wahrscheinlichsten Werth des stumpfen Winkels der Axen in Oel nehmen wir das Mittel der beiden anderen Platten:

$$[(A'B)] = 131^{\circ} 2'.$$

Die Axen können nicht durch die Flächen  $(100)$  in die Luft austreten. Die Beobachtungen der schwarzen Ringe geben mittelst der gewöhnlichen Formel:

$$\mu_e - \mu_s = 0,0089 \text{ für den Strahl } D.$$

57. Selensaures Mangan:  $\text{Mn Se O}_4 + 2\text{H}^2\text{O}$ .

$$a : b : c = 1 : 0,9959 : 0,8849.$$

Die Krystalle sind denen des vorhergehenden Salzes vollkommen ähnlich, abgerechnet, daß die Flächen  $(021)$  sich hier nicht finden.

Spaltbarkeit kaum wahrnehmbar parallel der Fläche  $(100)$ .

Die Orientirung ist wie bei dem Kadmiumsalze:

$$\underline{c a b}.$$

Der stumpfe Winkel der Axen in Zimmtöl wurde bestimmt mittelst Platten, die den Flächen  $(100)$  parallel waren.

1te Platte .  $[(A'B)] = 118^{\circ} 42'$   $e' = 0^{\text{mm}},545$   $N' = 11,5$   
 2te Platte .  $[(A'B)] = 118^{\circ} 25'$   $e' = 0^{\text{mm}},530$   $N' = 11.$

Aus dem Winkel in Zimmtöl wurde der in gewöhnlichem Oel abgeleitet:

$$[(A'B)] = 139^{\circ} 30'.$$

Der Austritt der Axen um die Halbirungslinie des stumpfen Winkels herum in die Luft ist also unmöglich.

Aus der Anzahl der die Halbirungslinie des stumpfen Winkels umgebenden schwarzen Ringe erhält man:

$$\mu_s - \mu_b = 0,0123 \text{ für den Strahl } D.$$

58. Doppeltweinsaures Ammoniak:  $\text{NH}^4 \cdot \text{H} \cdot \text{C}^4 \text{H}_2 \text{O}^6$ .

$$a : b : c = 1 : 0,7086 : 0,6933 \text{ (De la Provostaye).}$$

Längliche, gefurchte oder gestreifte Prismen (110), deren stumpfe Kanten abgestumpft sind durch eine Reihe von Flächen, nämlich der Prismen (210) und (310) und der Form (100). Sie endigen in den Flächen des horizontalen Prisma (101) und des primitiven Octaëders (111). Die Krystalle sind klar und vollkommen glänzend; wegen der vertikalen Furchen geben indess bloß die Endflächen deutlich reflectirte Bilder. Spaltbarkeit vollkommen nach der Ebene (010):

$$110 : \bar{1}10 = 70^{\circ} 38' \quad 101 : \bar{1}01 = 69^{\circ} 28'.$$

Die Ebene der optischen Axen ist parallel den Flächen des Prisma (110) und winkelrecht zur Ebene (100), deren Normale zusammenfällt mit der Halbirungslinie des scharfen Winkels. Der Charakter ist negativ. Die Orientirung ist:

$$\underline{a} \ b \ c.$$

Die brechenden Prismen waren sowohl der Axe  $c$  als der Axe  $b$  parallel geschnitten.

Prismen parallel der Axe  $c$ :

	$p$	$70^{\circ} 12',5$	$32^{\circ} 29',5$	$34^{\circ} 39',5$	$53^{\circ} 35'$	$56^{\circ} 75'$
$\nu.$ {	$C.$	1,5582	1,5526	1,5545	1,5280	1,5244
	$D.$	1,5616	1,5554	1,5575	1,5309	1,5271
	$F.$	1,5698	1,5638	1,5658	1,5378	1,5338

$\mu_e$	$C$	1,5851	1,5852	1,5873	1,5880	1,5868
	$D$	1,5921	1,5897	1,5914	1,5921	1,5907
	$F$	1,6011	1,5978	1,6002	1,6012	1,5998
$R : a$		88° 45'	73° 45'	72° 40'	26° 48'	28° 4'

Die Orientirung der Prismen wurde mittelst der natürlichen Flächen der Prismen (1 1 0) bestimmt.

Prismen parallel der Krystallaxe  $b$ :

$\mu_b$	$p$	70° 21'	54° 59'
	$C$	1,5579	1,5576
	$F$	1,5696	1,5690
$\nu_b$	$C$	1,5785	1,5710
	$F$	1,5907	1,5830
	$R : a$	69° 54'	62° 30'

Der Winkel zwischen den optischen Axen in Oel wurde bestimmt mittelst Platten, die parallel (1 0 0) geschnitten waren.

1te Platte	$[(AB)] = 86^\circ 4'$	$e = 0^{\text{mm}},655$	$N = 32$
2te Platte	$[(AB)] = 86^\circ 0'$	$e = 0^{\text{mm}},500$	$N = 25$
3te Platte	$[(AB)] = 86^\circ 3'$		

Die direct durch die Prismen erhaltenen Indexe, sowohl die hauptsächlichen, wie die anomalen, dienten auf folgende Weise zur Bestimmung der definitiven Werthe des Hauptindex.

Die  $\mu_b$  der beiden letzten Prismen, und die  $\nu_e$  der ersten Reihe von Prismen gaben durch die Formel (15):

	$C$	$D$	$F$
$\mu_b$	1,5577	(1,5608)	1,5689
$\mu_e$	1,5153	(1,5188)	1,5277

wo die Werthe für den Strahl  $D$  durch Interpolation berechnet wurden.

Die Anzahl der in den Platten beobachteten Ringe gab den Unterschied  $(\mu_e - \mu_b)_D = 0,0290$ , woraus durch Substitution des für  $\mu_e$  gefundenen Werthes:

$$\mu_b = 1,5620 \text{ für die Linie } D.$$

Dieser Werth stimmt ziemlich zu den oben durch Interpolation gefundenen.

Die  $\mu_a$ , combinirt mit den  $\nu_a$ , geben hierauf:

	$C$	$F$
$\mu_a$ . .	1,5184	1,5280
$\mu_b$ . .	1,5868	1,5995

Die  $\mu_a$  stimmen ziemlich mit den aus  $\mu_b$  und  $\nu_a$  abgeleiteten Werthen, während die  $\mu_c$  mit den Mitteln aus den direct für  $\mu_c$  gefundenen Werthen übereinstimmen.

Die Mittel aus allen Bestimmungen sind:

	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$
$C$ . .	1,5168	1,5577	1,5861
$D$ . .	1,5188	1,5614	1,5910
$F$ . .	1,5279	1,5689	1,6000.

$$[(AB)] = 86^\circ 2'$$

giebt den wahren Winkel

$$AB_D = 79^\circ 54'.$$

Die optischen Axen können nicht in die Luft austreten.

Hr. v. Lang hat früher gefunden:<sup>1)</sup>

$$[(AB)] = 85^\circ 20' \text{ und } \rho > \nu.$$

59. Weinsaures Antimon-Ammoniak (Ammoniak-Brechweinstein):



$$a : b : c = 1 : 0,9259 : 0,8261 \text{ (De la Provostaye).}$$

Octaëder, deren scharfe Kante  $63^\circ 18'$  durch die Flächen (100) abgestumpft ist, und deren Ecken abgestumpft sind durch die wenig entwickelten Flächen des Gegen-Octaëders und des horizontalen Prisma (011).

Spaltbarkeit vollkommen parallel der Ebene (100).

Die Ebene der optischen Axe ist parallel den Krystallaxen  $b$  und  $c$ ; die Axe  $c$  coïncidirt mit der Halbirungslinie des scharfen Winkels. Der Charakter ist negativ.

Die Orientirung ist:

$$\underline{b} \ a \ c.$$

1) Sitzungsberichte der K. K. Akad. Bd. LV.



Wegen der Bröcklichkeit der Krystalle haben wir aus ihnen keine zur Bestimmung der drei Brechungsindexe dienlichen Prismen zu schleifen vermocht. Mittelst zweier tetraëdrischen Krystalle, deren Kante am Ende der Axe  $a$  als brechendes Prisma angewandt wurde, haben wir die Indexe  $\mu_a$  bestimmen können, weil die Halbirungslinie dieser Prismen zusammenfällt mit der Axe  $a$ .

$p$	$63^\circ 13',5$	$62^\circ 35',5$	Mittel.
$\mu_a C$	$1,6233$	$1,6225$	$1,6229$ .

*Winkel zwischen den optischen Axen in Oel.* — Wegen der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher die Krystalle nach  $(1\ 0\ 0)$  spalten, ist es ungemein schwierig, brauchbare Prismen zu den Bestimmungen zu schneiden. Indefs ist es uns doch geglückt, eine ziemlich normal gegen die Halbirungslinie d. h. gegen die Krystallaxe  $b$  liegende Platte zu erhalten. Die Dispersion der Axen ist sehr stark,  $\rho > \nu$ . Der in Oel beobachtete Winkel  $[(AB)] = 76^\circ 28'$  giebt:

$$(AB) = 130^\circ 46' \text{ und } AB = 68^\circ 8'.$$

Es ist jedoch zu bemerken, daß weder der Winkel der Axen, noch der mittlere Index  $\mu_a$  eine grosse Genauigkeit besitzt.

60. Weinsaures Antimon-Kali:  $8(\text{SbO} \cdot \text{K} \cdot \text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^6) + \text{H}^2 \text{O}$ .

$$a : b : c = 1 : 0,9049 : 0,8645 \text{ (Brooke).}$$

Die octaëdrischen Krystalle waren denen des Ammoniaksalzes vollkommen ähnlich. Ausser der Spaltbarkeit nach  $(1\ 0\ 0)$ , beobachtet man solche ziemlich gute parallel den Flächen  $(0\ 1\ 0)$  und  $(0\ 0\ 1)$ .

Die optische Orientirung ist der des vorhergehenden Salzes analog:

$$b \perp c.$$

Die Flächen der Prismen waren möglichst parallel den Octaëderflächen geschnitten, so daß die Halbirungslinie der brechenden Prismen zusammenfiel mit der Axe  $a$ .

	<i>p</i>	63° 31'	63° 10'
<i>ν'</i>	<i>C</i> . .	1,6238	1,6237
	<i>D</i> . .	1,6288	1,6288
	<i>F</i> . .	1,6421	1,6420
<i>μ<sub>*</sub></i>	<i>C</i> . .	1,6308	1,6303
	<i>D</i> . .	1,6362	1,6358
	<i>F</i> . .	1,6498	1,6496
<i>R : b</i>		43° 42'.	

Das gebrochene Bild, dessen Schwingungen parallel der Mittellinie waren, giebt in diesem Fall direct die Indexe  $\mu_*$ .

Die folgenden Prismen, geschnitten nach Flächen, die den natürlichen (1 1 1) und (0 0 1) möglichst parallel waren, gaben die beiden anomalen Indexe  $\nu_I$  und  $\nu_{II}$ .

	<i>p</i>	53° 5'	62° 56'	58° 4'	
$\nu_I$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6169 \\ 1,6222 \\ 1,6351 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6166 \\ 1,6217 \\ 1,6345 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6165 \\ 1,6214 \\ 1,6344 \end{array} \right.$
$\nu_{II}$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6318 \\ 1,6372 \\ 1,6511 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6323 \\ 1,6378 \\ 1,6514 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6313 \\ 1,6367 \\ 1,6500 \end{array} \right.$

*Winkel zwischen den optischen Axen in Oel.* — Zwei Platten winkelrecht geschnitten gegen die Axe *b* oder die Halbirungslinie des scharfen Winkels gaben:

1te Platte . .	$[(AB)] = 47^\circ 50'$	$e = 1^{\text{mm}},620$	$N = 6,5$
2te Platte . .	$[(AB)] = 46^\circ 31'$	$e = 0,695$	$N = 2.$

Die Dispersion der Axen war sehr kräftig  $\rho > \nu$ .

Aus der Anzahl der Ringe ergab sich  $(\mu_e - \mu_*)_D = 0,00217$ , was mit Hülfe des für  $\mu_*$  gefundenen mittleren Werthes giebt:

$$\mu_e = 1,6387 \text{ für die Linie } D.$$

Der Winkel der Axen, combinirt mit den oben berechneten  $\mu_e$  giebt mittelst der gewöhnlichen Formel:

$$\mu_e = 1,6196,$$

was vollkommen übereinstimmt mit dem Werthe  $\mu_s = 1,6203$ , der aus den anomalen Indexen  $\nu'$  der beiden ersten Prismen und dem oben berechneten  $\mu_s$  hergeleitet ist.

Die anomalen Indexe  $\nu_I$  und  $\nu_{II}$  und der Winkel der Axen geben endlich durch Rechnung die vollständigen Werthe der Hauptbrechungsindexe  $\mu_s$  und  $\mu_e$ , nämlich:

$\mu_s$	.	.	1,6148	1,6199	1,6325
$\mu_e$	.	.	1,6322	1,6375	1,6511

Die durch diese verschiedenen Methoden erhaltenen Mittelwerthe sind:

	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_e$
<i>C</i> . .	1,6306	1,6148	1,6322
<i>D</i> . .	1,6360	1,6199	1,6375
<i>F</i> . .	1,6497	1,6325	1,6511
$(AB) = 72^\circ 50' \quad AB \ 42^\circ 34'.$			

Die optischen Eigenschaften dieses Salzes sind früher von Hrn. v. Lang beschrieben worden. Er fixirte die optische Orientirung und fand: <sup>1)</sup>

$$(AB) = 75^\circ 30'; \varrho > \nu,$$

während Des Cloizeaux bekam: <sup>2)</sup>

$$(AB)_r = 85^\circ 20' \quad (AB)_u = 83^\circ 10'.$$

Der von ihm gefundene scheinbare Winkel der optischen Axen stimmt nicht mit dem von uns erhaltenen, der auch wenig von dem des Hrn. v. Lang abweicht. Es scheint uns wahrscheinlich, daß die Krystalle, welche Hr. Des Cloizeaux zu seinen Bestimmungen anwandte, isomorphe Gemenge von beiden Brechweinsteinen waren; der Ammoniak-Brechweinstein besitzt einen beträchtlich grösseren Winkel zwischen den optischen Axen als der gewöhnliche Brechweinstein.

1) Sitzungsberichte der K. K. Akad. Bd. XXXI. S. 110.

2) *Mém. des Sav. étr. T. XVIII, p. 566.*

## IV. Monoklinoëdrische, zweiaxige Krystalle.

61. Selensaure Magnesia: <sup>1)</sup>  $\text{Mg Se O}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ .

$$a : b : c = 1,3853 : 1 : 1,6850, \quad ac = 81^\circ 28'.$$

Dies Salz ist vollkommen isomorph mit dem entsprechenden schwefelsauren, welches Hr. Marignac früher beschrieben hat.

$$110 : 1\bar{1}0 = 107^\circ 45'; \quad 001 : \bar{1}01 = 55^\circ 44'.$$

Spaltbarkeit vollkommen parallel den Flächen  $\bar{1}01$ .

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Symmetrie-Ebene, der Charakter negativ. Der Winkel, welchen die Halbirungslinie mit der Normale der Fläche  $(101)$  macht, wurde an drei Platten bestimmt:

1te Platte	. .	$\alpha : (001) = 35^\circ 4'$
2te Platte	. .	$\alpha : (001) = 35 \quad 15$
3te Platte	. .	$\alpha : (001) = 36 \quad 28$

Mittel: .

$$\alpha : (001) = 35^\circ 36', \text{ woraus } c : (100) = 27^\circ 4'.$$

Die optische Orientirung ist also:

$$\alpha \text{ b } (001) = 35^\circ 36'.$$

*Winkel der optischen Axen in Oel.* — Die Platten waren so geschnitten, daß sie die scharfe Kante  $(100) (\bar{1}00)$  abstumpften; sie machten einen Winkel von  $145^\circ$  mit der Basis:

1te Platte	. .	$[(AB)] = 28^\circ 42'$	$e = 1,310$	$N = 4,5$
2te Platte	. .	$[(AB)] = 28 \quad 33$	$e = 1,310$	$N = 4,5$

Prismen parallel der Symmetrie-Axe geschnitten:

	$p$	$35^\circ 56'$	$35^\circ 48'$	$55^\circ 22'$	$47^\circ 12'$
$\beta \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	. .	1,4869	1,4863	1,4867	1,4858
	. .	1,4894	1,4889	—	—
	. .	1,4970	1,4966	1,4970	1,4955

1) Siehe die vorhin citirte Schrift von H. Topsoe.

Aus diesen Bestimmungen gehen folgende Werthe für den mittleren Brechungsindex hervor:

$$\beta \left\{ \begin{array}{ll} C & . . 1,4864 \\ D & . . 1,4892 \\ F & . . 1,4965 \end{array} \right.$$

Die Beobachtungen der Anzahl der durch die Platten gesehenen Ringe ergaben:

$$(\gamma - \beta)_D = 0,0021, \text{ woraus } \gamma_D = 1,4911.$$

Dieser Werth, combinirt mit  $\beta_D$  und  $AB$ , giebt:

$$\alpha_D = 1,4856.$$

Aus dem Winkel der optischen Axen in Oel  $[(AB)] = 28^\circ 37'$  ergibt sich:

$$(AB) = 42^\circ 33' \text{ und } AB = 28^\circ 12'.$$

62. Selensaures Kobalt:  $\text{Co Se O}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ .

$$a : b : c = 1,3709 : 1 : 1,6815; ac = 81^\circ 46'.$$

Die Krystalle sind denen des vorhergehenden Salzes ähnlich; ihre Flächen sind oft zerfressen und glänzen wenig. Spaltbarkeit vollkommen parallel  $\bar{1}01$ :

$$110 : 1\bar{1}0 = 107^\circ 13', 001 : \bar{1}01 = 55^\circ 48'.$$

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Symmetrie-Ebene, der Charakter negativ. Eine einzige Platte, geschnitten parallel der Symmetrie-Ebene, gab als Winkel zwischen der Normale  $(001)$  und der Halbirungslinie:

$$a : (001) = 42^\circ 56' \text{ woraus } c = (100) = 34^\circ 42'.$$

Die optische Orientirung ist demnach:

$$\underline{a} \text{ b } (001) = 42^\circ 56'.$$

Wegen der Bröcklichkeit der Krystalle war es schwierig, Platten normal zur Halbirungslinie zu schneiden. Der Winkel der optischen Axen wurde daher bestimmt mittelst Platten, die entweder der Basis oder der Spaltungsebene  $(\bar{1}01)$  parallel waren.

1te Platte parallel mit  $(001)$ ; Charakter negativ. Der Winkel der Axen in Oel:



$$[(A, B_1)] = 8^\circ 34', \quad e_1 = 1,410, \quad N_1 = 0,5.$$

Da die Orientirung der Platte  $(001)$  war  $\alpha: 42^\circ 56'$ , so wird der wahre Winkel, hergeleitet aus dem beobachteten,  $AB = 7^\circ 8'$ .

2te Platte parallel mit  $(\bar{1}01)$ , Charakter negativ.

$$[(A_{II}, B_{II})] = 7^\circ 27'.$$

Aus der Orientirung der Platte  $\alpha: (\bar{1}01) = 12^\circ 52'$  ergibt sich für den wahren Winkel  $AB = 7^\circ 18'$ .

Prismen parallel der Symmetrie-Axe geschnitten:

	$p$	$50^\circ 27'$	$58^\circ 15'$	$54^\circ 56',5$
$\beta$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} . \quad . \quad 1,5187 \\ . \quad . \quad 1,5225 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,5194 \\ 1,5225 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,5169 \\ - \end{array}$

Die mittleren Werthe sind:

$$\beta_c = 1,5183 \quad \beta_D = 1,5225.$$

Aus der Anzahl der in der ersten Platte beobachteten Ringe folgt:

$$(\gamma - \beta)_D = 0,0002, \text{ woraus } \gamma_D = 1,5227.$$

Die beiden Hauptbrechungsindexe  $\gamma$  und  $\beta$  sind demnach fast gleich. Unter diesen Umständen ist es unmöglich, den Index  $\alpha$  mittelst  $\gamma$ ,  $\beta$  und  $AB$  mit Genauigkeit zu bestimmen.

63. Selensaures Magnesia-Ammoniak:  $MgSeO^4 \cdot Am^2 SeO^4 + 6H^2O$ .

$$a : c : c = 0,7414 : 1 : 0,4968, \quad ac = 73^\circ 23'.$$

Die Krystalle waren verkürzte Prismen  $(110)$ , abgestumpft auf der scharfen Kante durch  $(010)$  und begränzt durch die Basis  $(001)$  und das horizontale Prisma  $(011)$ . Außer diesen Flächen finden sich noch sehr wenig entwickelte Flächen des Octaëders  $(\bar{1}11)$  und des Prisma  $(\bar{2}01)$ . Spaltbarkeit ziemlich deutlich parallel  $(\bar{2}01)$ .

$$110 : 1\bar{1}0 = 70^\circ 47'; \quad 011 : 0\bar{1}1 = 50^\circ 54',5.$$

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Symmetrie-Ebene, der Charakter ist positiv. Der Winkel,

welchen die Halbirungslinie des stumpfen Winkels mit der Normale der Basis macht, ist:

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad a : (001) = 16^\circ 24'$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad a : (001) = 17^\circ 50'$$

woraus:

$$a : (001) = 17^\circ 7' \text{ und } c : (100) = 0^\circ 30'.$$

Die optische Orientirung ist:

$$(001)bc = 72^\circ 53'.$$

Winkel der optischen Axen in Oel:

$$1\text{te Platte} \quad . \quad [(AB)] = 55^\circ 27', \quad e = 1^{\text{mm}}, 130 \quad N = 3,5 - 3,75$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad [(AB)] = 55^\circ 8', \quad e = 2 \quad ,265 \quad N = 7,5$$

Dispersion der Axen sehr schwach.

Prismen parallel der Symmetrie-Axe.

	<i>p</i>	46° 23'	47° 45'	49° 41'	Mittel.
$\beta \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	<i>C</i> . .	1,5041	1,5046	1,5050	1,5046
	<i>D</i> . .	1,5069	1,5078	1,5079	1,5075
	<i>F</i> . .	1,5136	1,5152	1,5147	1,5146

Die Beobachtungen der Anzahl der Ringe in den Platten gaben:

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0019, \text{ woraus } \alpha_D = 1,5056.$$

Aus den Werthen von *AB*,  $\alpha_D$  und  $\beta_D$  ergibt sich:

$$\gamma_D = 1,5150.$$

Der Winkel der Axen in Oel  $[(AB)] = 55^\circ 17'$  giebt für den scheinbaren und den wahren Winkel:

$$(AB) = 85^\circ 56', \quad AB_D = 53^\circ 44'.$$

64. Selensaures Magnesia-Kali:  $\text{MgSeO}^4 \text{K}^2 \text{SeO}^4 + 6\text{H}^2 \text{O}.$

$$a : b : c = 0,7447 : 1 : 0,5014, \quad ac = 75^\circ 42', 5.$$

Beobachtete Formen:  $(110)$ ,  $(001)$ ,  $(\bar{2}01)$ ,  $(011)$ .  
Spaltbarkeit ziemlich leicht nach den Flächen  $(\bar{2}01)$ :

$$110 : 1\bar{1}0 = 71^\circ 38'; \quad 011 : 0\bar{1}1 = 51^\circ 10'.$$

Die Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrie-Ebene, der Charakter positiv. Die beiden Halbirungs-

linien machen mit den Normalen der Flächen  $(0\ 0\ 1)$  und  $(1\ 0\ 0)$  die folgenden Winkel:

$$\begin{aligned} 1\text{te Platte} & \quad . \quad . \quad (1\ 0\ 0) : c = 12^\circ 55' \\ 2\text{te Platte} & \quad . \quad . \quad a : (0\ 0\ 1) = 2^\circ 39' \end{aligned}$$

Mittelwerthe beider Beobachtungen:

$$a : (0\ 0\ 1) = 2^\circ 0'; \quad c : (1\ 0\ 0) = 12^\circ 16'.$$

Die optische Orientirung wird folglich ausgedrückt durch die Formel:

$$(0\ 0\ 1) \text{ b } c = 88^\circ 0'.$$

Winkel der optischen Axen in Oel:

$$\begin{aligned} 1\text{te Platte} & \quad . \quad . \quad [(AB)] = 41^\circ 20' \quad e = 0^{\text{mm}},750 \quad N = 2,5 \\ 2\text{te Platte} & \quad . \quad . \quad [(AB)]_D = 41^\circ 10' \quad e = 0,714 \quad N = 2,5 \end{aligned}$$

Prismen parallel der Symmetrie-Axe:

	$p$	$42^\circ 31'$	$52^\circ 48'$	Mittel.
$\beta \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$. \quad .$	1,4941	1,4944	1,4942
	$. \quad .$	1,4968	1,4973	1,4970
	$. \quad .$	1,5039	1,5040	1,5039

Durch die oben angewandten Methoden erhält man:

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0020, \text{ woraus } \alpha_D = 1,4950$$

und aus den Werthen von  $AB$ ,  $\alpha_D$ ,  $\beta_D$  ergibt sich:

$$\gamma_D = 1,5120.$$

Der Winkel  $[(AB)]_D = 41^\circ 10'$  giebt:

$$(AB)_D = 62^\circ 12' \text{ und } AB_D = 40^\circ 22'.$$

65. Selensaures Zink-Ammoniak:  $\text{Zn Se O}^4 \cdot \text{Am}^2 \text{ Se O}^4 + 6 \text{ H}^2 \text{ O}$ .

$$a : b : c = 0,7416 : 1 : 0,5062; \quad ac = 73^\circ 49'.$$

Krystallform und Spaltbarkeit wie bei den vorhergehenden Salzen:

$$1\ 1\ 0 : 1\ \bar{1}\ 0 = 70^\circ 55', \quad 0\ 1\ 1 : 0\ \bar{1}\ 1 = 51^\circ 52'.$$

Ebene der optischen Axen orientirt wie bei allen analogen Salzen parallel der Symmetrie-Ebene. Charakter positiv. Die Halbirungslinie des stumpfen Winkels macht mit der Normale der Basis einen Winkel von  $13^\circ 4'$ .

1te Platte . .  $\alpha : (001) = 13^\circ 7'$

2te Platte . .  $\alpha : (001) = 13^\circ 2'$

woraus:

$$\alpha : (001) = 13^\circ 4', \quad c : (100) = 3^\circ 7'.$$

Optische Orientirung  $(100) \text{ bc} = 76^\circ 56'$ .

Winkel der optischen Axen in Oel:

1te Platte . .  $[(AB)] = 85^\circ 18'; e = 1^{\text{mm}}, 035; N = 10,25$

2te Platte . .  $[(AB)] = 85^\circ 42'; e = 0,820; N = 8,25$

Die Dispersion der Axen ist sehr schwach.

Brechende Prismen parallel der Symmetrie-Axe geschnitten:

	$p$	$40^\circ 30'$	$47^\circ 28'$	$44^\circ 55',5$	Mittel.
$\beta \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$					
$C$	.	1,5256	1,5260	1,5261	1,5259
$D$	.	1,5289	1,5288	1,5298	1,5292
$F$	.	1,5367	1,5362	1,5369	1,5366

Aus den Beobachtungen der Anzahl der Ringe und dem Winkel der Axen erhält man:

$$\alpha_D = 1,5233; \gamma_D = 1,5372.$$

Die Werthe des scheinbaren und des wahren Winkels sind:

$$(AB)_D = 141^\circ 20' \text{ und } AB_D = 81^\circ 22'.$$

66. Selensaures Zink-Kali:  $\text{ZnSeO}_4 \cdot \text{K}^2\text{SeO}_4 + 6\text{H}^2\text{O}$ .

$$a : b : c = 0,7441 : 1 : 0,5075, \quad ac = 75^\circ 46'.$$

Krystallform und Spaltbarkeit wie bei den vorhergehenden Salzen:

$$110 : 1\bar{1}0 = 71^\circ 36'; \quad 011 : 0\bar{1}1 = 52^\circ 23'.$$

Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrie-Ebene;  
Charakter positiv.

1te Platte . .  $\alpha : (001) = 0^\circ 46'$

2te Platte . .  $\alpha : (001) = 2^\circ 36'$

Aus den Mittelwerthen:

$$\alpha : (001) = 1^\circ 41' \text{ und } (100) : c = 12^\circ 83'$$

ergibt sich für die Orientirung:

$$(0\ 0\ 1) \text{ b c} = 88^\circ 19'.$$

Winkel der optischen Axen. — Dispersion sehr schwach.

1te Platte .  $[(AB)] = 68^\circ 53'$ ,  $e = 0^{\text{mm}},700$ ,  $N = 6,75$

2te Platte .  $[(AB)] = 68^\circ 56'$ ,  $[(AB)]_D = 68^\circ 38'$ ,  $e = 1^{\text{mm}},225$ ,  
 $N = 13.$

Prismen parallel der Symmetrie-Axe:

	<i>p</i>	$44^\circ\ 25'$	$50^\circ\ 3'$	$39^\circ\ 45'$	Mittel.
$\beta$ {	<i>C</i> .	1,5146	1,5151	1,5146	1,5148
	<i>D</i> .	1,5175	1,5182	1,5175	1,5177
	<i>F</i> .	1,5244	1,5251	1,5260	1,5252
	<i>G'</i> .	1,5303	1,5314	—	1,5308

Auf die gewöhnliche Weise ergibt sich endlich:

$$\alpha_D = 1,5115; \gamma_D = 1,5327$$

$$(AD)_D = 111^\circ 50; AB_D = 66_D\ 8'1)$$

67. Selensaures Kobalt-Ammoniak:  $\text{CoSeO}^4 \cdot \text{Am}^2\text{SeO}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ :

$$a : b : c = 0,7414 : 1 : 0,537; ac = 73^\circ 37'.$$

Die Krystalle sind oft opak und ihre Flächen gewöhnlich gestreift. Formen und Spaltbarkeit wie bei den vorhergehenden Salzen.

$$1\ 1\ 0 : 1\ \bar{1}\ 0 = 70^\circ 51'; 0\ 1\ 1 : 0\ \bar{1}\ 1 = 51^\circ 35'.$$

Ebene der Axen parallel der Symmetrie-Ebene; Charakter positiv.

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad a : (0\ 0\ 1) = 13^\circ 36'$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad c : (1\ 0\ 0) = 2^\circ 35'.$$

Die Mittelwerthe für den Winkel zwischen den beiden Halbirungslinien und den Normalen der Flächen  $(1\ 0\ 1)$  und  $(1\ 0\ 0)$  sind:

$$a : (0\ 0\ 1) = 13^\circ 42' \text{ und } (1\ 0\ 0) : c = 2^\circ 41'.$$

1) Diese Werthe sind berechnet aus dem Winkel in Oel  $[(AB)]_D = 68^\circ 38'$ , der mit der zweiten Platte für die gelben Strahlen erhalten war.





68. Selensaures Kobalt-Kali:  $\text{CoSeO}^4 \cdot \text{K}^2 \text{SeO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ .

$$a : b : c = 0,7379 : 1 : 0,5056, \quad ac = 75^\circ 50'.$$

Kleine gestreifte, gewöhnlich opake Krystalle:

$$110 : 1\bar{1}0 = 71^\circ 10'; \quad 011 : 0\bar{1}1 = 52^\circ 14'.$$

Die Ebene der Axen ist parallel der Symmetrie-Ebene. Mit Hülfe zweier Platten bestimmten wir die Winkel, welche die Halbirungslinien mit den Normalen der Flächen  $(100)$  und  $(001)$  machen:

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad (100) : c = 10^\circ 2'$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad a(001) = 2^\circ 42'.$$

woraus:

$$a : (001) = 3^\circ 25' \quad \text{und} \quad c : (100) = 10^\circ 45',$$

so daß die Orientirung wird:

$$(001)bc = 86^\circ 35'.$$

Winkel der optischen Axen in Oel:

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad [(AB)] = 66^\circ 11', \quad e = 1^{\text{mm}}, 425, \quad N = 14,5$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad [(AB)] = 66^\circ 30', \quad e = 0,740, \quad N = 7,5$$

Eine dritte Platte, fast winkelrecht gegen die Halbirungslinie des stumpfen Winkels, gab:

$$[(AB)] = 124^\circ 29', \quad e' = 0^{\text{mm}}, 670, \quad N = 18,5.$$

Prismen parallel der Symmetrie-Axe:

	$p$	$57^\circ 24'$	$55^\circ 24'$	$44^\circ 14'$	Mittel.
$\beta \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$. \quad .$	1,5163	1,5167	1,5155	1,5162
	$. \quad .$	1,5192	1,5200	1,5193	1,5195
	$. \quad .$	1,5265	1,5270	1,5276	1,5270

Die Beobachtungen der Anzahl der die beiden Halbirungslinien umgebenden Ringe gaben auf bekannte Weise die folgenden Werthe:

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0060 \quad \alpha_D = 1,5135$$

$$(\gamma - \beta)_D = 0,0163 \quad \gamma_C = 1,5358.$$

Der Winkel der Axen, combinirt mit  $\beta_D$  und  $\alpha_D$ , gab hierauf für  $\gamma_D$  den Werth 1,5354, welcher vollkommen mit dem anderen übereinstimmt.

Das Mittel aus den Messungen des scharfen Winkels in Oel  $[(AB)] = 66^\circ 20'$  gab:

$$(AB) = 106^\circ 58', AB = 63^\circ 52'.$$

69. Selensaures Nickel-Ammoniak:  $\text{Ni Se O}^4 \cdot \text{Am}^2 \text{Se O}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ .

$$a : b : c = 0,7378 : 1 : 0,5042, ac = 73^\circ 41'.$$

Krystallform und Spaltbarkeit wie bei allen analogen Salzen:

$$110 : 1\bar{1}0 = 70^\circ 36', 011 : 0\bar{1}1 = 57^\circ 38',5.$$

Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrie-Ebene; Charakter positiv. Für den Winkel zwischen der Halbierungslinie des stumpfen Winkels und einer Normale der Basis fanden wir:

$$1\text{te Platte} \quad . \quad a : (001) = 16^\circ 36'$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad a : (001) = 17^\circ 12',$$

woraus:

$$a : (001) = 16^\circ 54' \text{ und } c : (100) = 0^\circ 36'.$$

Die Orientirung wird also ausgedrückt durch:

$$(001)bc = 73^\circ 6'.$$

+

Winkel der optischen Axen in Oel:

$$1\text{te Platte} \quad . \quad [(AB)]_D = 91^\circ 20', e = 0^{\text{mm}},615, N = 8,5$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad [(AB)] = 91^\circ 19', e = 0,616, N = 8,5-9$$

Die Dispersion der Axen sehr schwach.

Prismen, parallel der Symmetrie-Axe geschnitten, gaben uns:

	$p$	$34^\circ 24'$	$24^\circ 5'$	$33^\circ 38'$	Mittel.
$\beta \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,5335 \\ 1,5379 \\ 1,5449 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,5335 \\ 1,5368 \\ 1,5440 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,5333 \\ 1,5369 \\ 1,5436 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,5334 \\ 1,5372 \\ 1,5441 \end{array} \right\}$

Die beiden anderen Hauptindexe  $\gamma$  und  $\alpha$  für die Linie  $D$  erhält man auf die bekannte Weise:

$$\alpha_D = 1,5291, \gamma_D = 1,5466.$$

Der Winkel der optischen Axen in Oel  $[(AB)]_D = 91^\circ 19'$  giebt für den wahren Winkel:

$$AB_D = 86^\circ 14',$$

während der scheinbare Winkel imaginär wird.

70. Selensaures Nickel-Kali:  $\text{Ni Se O}^4 \cdot \text{K}^2 \text{ Se O}^4 + 6 \text{ H}^2 \text{ O}$ .

$$a : b : c = 0,7454 : 1 : 0,5060; \alpha c = 75^\circ 7' \text{ (G. vom Rath).}$$

$$110 : 1\bar{1}0 = 71^\circ 32'; 011 : 0\bar{1}1 = 52^\circ 7'.$$

Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrie-Ebene; Charakter positiv. Brechungsvermögen schwach. Eine einzige Platte gab uns:

$$\alpha : (001) = 6^\circ 57', \text{ woraus } (100) : c = 7^\circ 56'.$$

Die Orientirung ist also:

$$(001) \text{ b } c = 83^\circ 3'.$$

Winkel der optischen Axen:

1te Platte (nicht strenge normal zur Halbirungslinie) gab:

$$[(AB)] = 77^\circ 15',$$

2te Platte:  $[(AB)] = 76^\circ 10', e = 0^{\text{mm}},480, N = 4$ .

Wir glauben den Werth der ersten Platte von der Berechnung ausschließen zu müssen, haben demnach die Werthe des wahren und des scheinbaren Winkels, so wie den von  $\gamma_D$  aus dem Winkel  $[(AB)] = 76^\circ 10'$  abgeleitet.

Prismen parallel der Symmetrie-Axe:

	$p$	$34^\circ 18'$	$30^\circ 57'$	$39^\circ 54'$	Mittel.
$\beta \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$C$	1,5211	1,5194	1,5215	1,5207
	$D$	1,5246	—	1,5251	1,5248
	$F$	1,5317	1,5308	1,5321	1,5315

Durch die bekannten Rechnungen erhält man:

$$\alpha_D = 1,5199; \gamma_D = 1,5339$$

$$(AB) = 129^\circ 56'; AB = 72^\circ 56'.$$

71. Selensaures Eisen-Ammoniak:  $\text{Fe Se O}^4 \cdot \text{Am}^2 \text{ Se O}^4 + 6 \text{ H}^2 \text{ O}$ .

$$a : b : c = 0,7405 : 1 : 0,5012; \alpha c = 73^\circ 47'.$$

Die voluminösen und vollkommen klaren Krystalle waren vollkommen regelmäßig entwickelt. Die Flächen

( $\bar{2}01$ ), nach welchen das Salz ziemlich leicht spaltbar war, waren sehr groß.

$$110 : 1\bar{1}0 = 70^\circ 50'; 011 : 0\bar{1}1 = 51^\circ 24'.$$

Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrie-Ebene. Charakter positiv.

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad a : (001) = 10^\circ 14'$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad a : (001) = 8^\circ 32'.$$

Die mittleren Werthe der Winkel, welche die beiden Halbirungslinien mit den Normalen der Flächen (001) und (100) machen, sind:

$$a : (001) = 9^\circ 23' \text{ und } (100) : c = 6^\circ 50'.$$

$$\text{Optische Orientirung: } (001) b c = 80^\circ 37'.$$

+

Winkel der optischen Axen in Oel. Dispersion schwach.

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad [(AB)] = 80^\circ 22'; e = 2,325; N = 23$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad [(AB)] = 80^\circ 23'; e = 0,810; N = 8.$$

Die parallel der Symmetrie-Axe geschnittenen Prismen waren groß genug, um ihre Orientirung gegen die Halbirungslinien  $a$  und  $c$  feststellen zu können:

	$p$	$49^\circ 37'$	$53^\circ 30'$
$\beta$	$C$	$1,5226$	$1,5226$
	$D$	$1,5259$	$1,5261$
	$F$	$1,5333$	$1,5336$
$\nu$	$C$	$1,5309$	$1,5284$
	$D$	$1,5346$	$1,5324$
	$F$	$1,5423$	$1,5396$
	$R : c$	$15^\circ 25'$	$28^\circ 17'$

Mittelst der Formel (15) findet man hieraus für die beiden unbekannten Brechungsindexe:

	$C$	$D$	$E$
$\alpha =$	$1,5177$	$1,5199$	$1,5263$
$\gamma =$	$1,5339$	$1,5358$	$1,5436$

Andererseits geben die an den Platten beobachtete Anzahl der Ringe und der Winkel der Axen:



$\alpha_D = 2,5202$  und  $\gamma_D = 1,5353$ ,  
was vollkommen mit den anderen übereinstimmt, deren  
Richtigkeit sie also bestätigen.

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>C</i> . .	1,5177	1,5226	1,5339
<i>D</i> . .	1,5201	1,5260	1,5356
<i>F</i> . .	1,5263	1,5334	1,5436

$$(AB) = 142^\circ 50', AB = 76^\circ 48'.$$

72 Selensaures Kupfer-Ammoniak:  $\text{Cu Se O}^4 \cdot \text{Am}^2 \text{Se O}^4 + 6\text{H}^2 \text{O}$ .

$$a : b : c = 0,7488 : 1 : 0,5126; ac = 74^\circ 27',5.$$

Die Krystalle sind gewöhnlich nicht gut entwickelt,  
fast alle trübe und gestreift.

$$110 : 1\bar{1}0 = 71^\circ 37'; 011 : 0\bar{1}1 = 52^\circ 34'.$$

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Sym-  
metrie-Ebene. Der Charakter negativ.

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad (100) : c = 12^\circ 16'$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad (100) : c = 12^\circ 24',$$

woraus:

$$a : (001) = 3^\circ 12'; (100) : c = 12^\circ 20'.$$

Optische Orientirung:  $\underline{a} b (001) = 3^\circ 12'$ .

*Winkel der optischen Axen in Oel.* — Drei Platten,  
geschnitten normal auf die Halbirungslinie des stumpfen  
Winkels, gaben nur confuse Bilder; die mit diesen Platten  
erhaltenen Werthe des Winkels der Axen verdienen daher  
kein Vertrauen. Die vierte Platte, normal auf die Halbi-  
rungslinie des scharfen Winkels geschnitten, gab dagegen  
ein einziges Bild, in welchem die Scheitel der Axen sehr  
deutlich waren.

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad e' = 0^{\text{mm}},530; N' = 13$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad e' = 0,620; N' = 15; [(AB)] = c 127^\circ 10'$$

$$3\text{te Platte} \quad . \quad . \quad e' = 0,505; N' = 12; [(AB)] = c 130^\circ$$

$$4\text{te Platte} \quad . \quad . \quad [(AB)]_D = 58^\circ 9; e = 0,495; N = 4,75.$$

Prismen parallel der Symmetrie-Axe:

	$p$	$59^{\circ} 8'$	$32^{\circ} 41'$	Mittel.
$\beta \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\cdot \cdot$	1,5318	1,5315	1,5317
	$\cdot \cdot$	1,5353	1,5357	1,5355
	$\cdot \cdot$	1,5437	1,5436	1,5437

Die drei ersten Platten geben:

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0142,$$

woraus:

$$\alpha_D = 1,5213.$$

Die vierte Platte dagegen giebt:

$$(\gamma - \beta)_D = 0,0040,$$

woraus:

$$\gamma_D = 1,5395^1)$$

Der Winkel der Axen in Oel  $[(AB)] = 58^{\circ} 9'$  giebt:

$$(AB)_D = 91^{\circ} 6'; AB = 55^{\circ} 24'.$$

73. Selensaures Kupfer-Kali:  $\text{Cu Se O}_4 \cdot \text{K}^2 \text{Se O}_4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ .

$$a : b : c = 0,7489 : 1 : 0,5230; ac = 76^{\circ} 41'.$$

Krystalle fast wie die des Ammoniaksalzes:

$$110 : 1\bar{1}0 = 72^{\circ} 10'; 011 : 0\bar{1}1 = 53^{\circ} 56'$$

Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrie-Ebene. Charakter negativ. Eine einzige Platte gab die

$$a : (001) = 2^{\circ} 26'; (100) : c = 10^{\circ} 53'$$

Daraus optische Orientirung:  $ab(001) = 2^{\circ} 26'$ .

Winkel der Axen in Oel:

1te Platte, normal zur Halbirungslinie des stumpfen Winkels, gab:

$$[(AB)]_D = 96^{\circ} 16'; e' = 0,830, N' = 19,5$$

2te Platte, normal zur Halbirungslinie des scharfen Winkels, gab ein confuses Bild und die Scheitel der Axen waren nicht deutlich:

$$[(AB)]_D = 92^{\circ} 53'; e = 0,700; N = c 16.$$

1) Der Index  $\gamma_D$ , hergeleitet aus dem Winkel der Axen, combinirt mit  $\beta_D$  und  $\alpha_D$ , ist genau 1,5395.

Mit dem von der ersten Platte gegebenen Winkel erhält man den wahren Winkel  $AB = 88^\circ 12'$ , welchen wir dem von der zweiten Platte gelieferten Werth  $AB = 88^\circ 40'$  vorziehen.

Prismen parallel der Symmetrie-Axe:

	$p$	$38^\circ 35'$	$48^\circ 47'$	Mittel.
$\beta \left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5199 \\ 1,5233 \\ 1,5317 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5206 \\ 1,5236 \\ 1,5324 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5203 \\ 1,5235 \\ 1,5320 \end{array} \right.$

Die erste Platte liefert:

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0158,$$

woraus:

$$\alpha_D = 1,5096.$$

Dieser Werth combinirt mit dem Axenwinkel und dem mittleren Index, giebt:

$$\gamma_D = 1,5385 \text{ und } AB_D 82^\circ 12'.$$

Die Axen können nicht in die Luft austreten.

74. Schwefelsaures Magnesia-Ammoniak:  $MgSO^4 \cdot Am^2SO^4 + 6H^2O$ .

$$a : b : c = 0,7376 : 1 : 0,4891; \quad a c = 72^\circ 54' \text{ (Murmman und Rotter).}$$

$$110 : 1\bar{1}0 = 70^\circ 22'; \quad 011 : 0\bar{1}1 = 50^\circ 6'.$$

Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrie-Ebene. Charakter positiv. Wir haben nur eine einzige Platte beobachtet.

$$(100) : c = 5^\circ 55'; \quad a : (001) = 11^\circ 11'.$$

Orientirung folglich:  $(001) \overset{+}{b} c = 78^\circ 49'$ .

Die HH. Murmann und Rotter haben früher gefunden:  $(001) \overset{+}{b} c = 77^\circ 50'$ , während Senarmont für diesen Winkel erhielt  $81^\circ 19'$  bis  $80^\circ 59'$ .

Winkel der optischen Axen in Oel; Dispersion merklich.

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ te Platte} & . . \quad [(AB)] = 50^\circ 38', \quad e = 1,445, \quad N = 3 \\ 2 \text{ te Platte} & . . \quad [(AB)] = 51^\circ 0', \quad e = 1,527, \quad N = 3,5. \end{array}$$

Die der Symmetrie-Axe parallelen Prismen waren groß genug, um gegen die Halbirungslinien  $a c$  orientirt werden zu können.

	$p$	$52^{\circ} 44'$	$44^{\circ} 53'$	
$\nu$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4696 \\ 1,4721 \\ 1,4775 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4734 \\ 1,4759 \\ 1,4817 \end{array} \right.$
				Mittel.
$\beta$	$\left\{ \begin{array}{l} C \\ D \\ F \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} . \\ . \\ . \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4710 \\ 1,4733 \\ 1,4790 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4704 \\ 1,4724 \\ 1,4784 \end{array} \right.$
				$\left\{ \begin{array}{l} 1,4707 \\ 1,4728 \\ 1,4787 \end{array} \right.$
	$R : c$		$\left\{ \begin{array}{l} 82^{\circ} 26' \\ 33^{\circ} 38' \end{array} \right.$	

Die beiden Hauptindexe  $\alpha$  und  $\gamma$  erhält man mittelst der anomalen Indexe  $\nu$  auf die beim selensauren Eisen-Ammoniak angegebene Weise.

	$C$	$D$	$F$
$\alpha =$	1,4698	1,4719	1,4774
$\gamma =$	1,4751	1,4786	1,4837

Andererseits erhält man die Indexe  $\alpha_D$  und  $\gamma_D$  durch Beobachtung an den Platten; diese Werthe sind:

$$\alpha_D = 1,4715 \quad \gamma_D = 1,4796.$$

Aus dem Winkel der Axen in Oel ergaben sich die Werthe:

$$(\angle AB) = 78^{\circ} 45' \quad \angle AB = 50^{\circ} 40'.$$

Die optischen Eigenschaften dieses Salzes sind vor-  
dem von verschiedenen Physikern bestimmt.

Brewster	$\angle AB = 51^{\circ} 22';$	$\beta = 1,483$
De Senarmont	$\angle AB = 51^{\circ} 4';$	$\beta = 1,476$ bis $1,483$
Heusser	$\angle AB, = 50^{\circ} 27';$	$\angle AB, = 8^{\circ} 54'$

und die Werthe:

$$\beta = 1,4677 \quad 1,4737 \quad 1,4787 \quad 1,4876$$

für die rothen, gelben, grünen und violetten Strahlen des Spectrums.

Die HH. Murmann und Rotter fanden  $\angle AB = 50^{\circ} 22'$  und

$\beta = 1,469 \quad 1,471 \quad 1,473 \quad 1,475$   
für die verschiedenen Theile des Spectrums.

53. Schwefelsaures Magnesia-Kali:  $\text{Mg C O}^4 \cdot \text{K}^2 \text{S O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ .

$a : b : c = 0,7420 : 1 : 0,5005$ ;  $ac = 75^\circ 5'$  (Murmman-  
und Rotter).

$110 : 1\bar{1}0 = 71^\circ 17'$ ,  $011 : 0\bar{1}1 = 51^\circ 36'$ .

Spaltbarkeit ziemlich ausgesprochen nach  $(\bar{2}01)$ .

Ebene der optischen Axe parallel der Symmetrie-  
Ebene. Charakter positiv. An einer einzigen Platte be-  
obachteten wir:

$a : (001) = 0^\circ 30'$ , woraus  $(100) : c = 14^\circ 25'$ .

Optische Orientirung:  $(001)bc = 89^\circ 30'$ .  
+

Murmman und Rotter fanden den Winkel  $= 89^\circ 0'$

Der Winkel zwischen den optischen Axen in Oel wurde  
mittels Platten bestimmt, die entweder zu der einen, oder  
anderen Halbirungslinie normal waren.

1te Platte  $[(AB)]_D = 47^\circ 56'$ ,  $e = 1^{\text{mm}},030$ ,  $N = 4,5$

2te Platte  $[(A'B)]_D = 131^\circ 21'$ ,  $e' = 1,857$ ,  $N' = 4,0$

3te Platte  $[(A'B)]_D = 130^\circ 48'$ ,  $e' = 0,775$ ,  $N' = 1,6$

Die erste Platte gab für den wahren Winkel  $AB_D = 48^\circ 8'$ ,  
wogegen die beiden andern gaben  $AB_D = 47^\circ 54'$ .

Die der Symmetrie-Axe parallelen Prismen waren groß  
genug, um gegen die Flächen der Zone  $(100)$ ,  $(001)$   
mit Genauigkeit orientirt werden zu können, so daß die  
Lage ihrer Halbirungslinien gegen die Elasticitätsachsen  $a$   
und  $c$  festgestellt war.

	$p$	$70^\circ 59'$	$72^\circ 44'$	$46^\circ 8',5$	$36^\circ 18'$
$\beta$	$C$	$1,4608$	$1,4613$	$1,4617$	$1,4603$
	$D$	$1,4632$	$1,4634$	$1,4640$	$1,4626$
	$F$	$1,4682$	$1,4687$	$1,4690$	$1,4669$
$\nu$	$C$	$1,4687$	$1,4682$	$1,4646$	$1,4578$
	$D$	$1,4712$	$1,4704$	$1,4669$	$1,4599$
	$F$	$1,4765$	$1,4758$	$1,4723$	$1,4644$
	$R : c$	$35^\circ 30'$	$36^\circ 52'$	$52^\circ 31'$	$88^\circ 38'$



Die Beobachtungen der Anzahl der Ringe um die beiden Halbirungslinien gaben:

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0026, \text{ woraus } \alpha_D = 1,4607$$

$$(\gamma - \beta)_D = 0,0125, \text{ woraus } \gamma_D = 1,4758.$$

Diese Werthe stimmen mit denen, die sich mit Hülfe der bekannten Formeln aus allen anomalen Indexen  $\nu$  ergeben, und in der folgenden Tafel enthalten sind:

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>C</i> . . .	1,4582	1,4610	1,4743
<i>D</i> . . .	1,4602	1,4633	1,4768
<i>F</i> . . .	1,4649	1,4682	1,4827.

$$AB_D = 48^\circ 1' \quad (AB)_D = 73^\circ 5'.$$

Die HH. Murmann und Rotter fanden früher:

$$AB = 74^\circ 2' \text{ und } \beta = 1,468; 1,470; 1,474; 1,476$$

für die rothen, gelben, grünen und violetten Strahlen des Spectrums. Diese Werthe sind viel gröfser als diejenigen, welche wir mittelst der Prismen fanden, und sie nähern sich merkwürdigerweise den Werthen des mittleren Indexes, die sowohl von uns, als von den genannten Physikern für das schwefelsaure Magnesia-Ammoniak gehalten wurden. Da die Ammoniaksalze im Allgemeinen beträchtlich gröfsere Brechungsindexe besitzen, als die entsprechenden Kalisalze, so ist zu vermuthen, dafs das von den Wiener Physikern zu ihren Bestimmungen angewandte Salz merkliche Mengen von dem isomorphen Ammoniaksalze enthielt. Diese Vermuthung scheint bestätigt zu werden durch den Werth des scheinbaren Winkels  $74^\circ 2'$ , der zwischen den Winkeln liegt, welche wir an dem Kali- und Ammoniaksalz beobachtet haben.

76. Schwefelsaures Eisen-Kali:  $\text{Fe S O}^4 \cdot \text{K}^2 \text{O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}.$

$$a : b : c = 0,7512 : 1 : 0,5111; \quad ac = 75^\circ 44' \text{ (Murmann und Rotter).}$$

$$110 : 1\bar{1}0 = 27^\circ 7'; \quad 011 : 0\bar{1}1 = 52^\circ 42'.$$

Spaltbarkeit leicht nach  $(\bar{2}01).$

Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrie-Ebene. Charakter positiv. Zwei Platten gaben uns:

$$1\text{te Platte} \quad . \quad . \quad a : (0 \ 0 \ 1) = 4^\circ 14'$$

$$2\text{te Platte} \quad . \quad . \quad a : (0 \ 0 \ 1) = 3^\circ 14'.$$

Aus den Mittelwerthen:

$$a : (0 \ 0 \ 1) = 3^\circ 44' \text{ und } c : (1 \ 0 \ 0) = 10^\circ 32'$$

folgt die optische Orientirung:

$$(0 \ 0 \ 1) \overset{+}{b} c = 86^\circ 16'.$$

Miller fand  $81^\circ 9'$ , Murmann und Rotter erhielten  $87^\circ 14'$ .

Winkel zwischen den optischen Winkeln in Oel:

$$1\text{te Platte } [(A \ B)] = 67^\circ 48'; \ e = 2^{\text{mm}}, 700; \ N = 29,5$$

2te Platte, normal zur Halbirungslinie des stumpfen Winkels, gab  $[(A' \ B)] = 114^\circ 7'; \ e' = 1^{\text{mm}}, 315; \ N = 31,5$ .

Aus dem Winkel  $[(A \ B)] = 67^\circ 48'$  folgt für den wahren Winkel  $AB = 67^\circ 5'$ , während der Winkel  $[(A' \ B)] = 114^\circ 7'$  giebt  $(A \ B) = 67^\circ 32'$ .

Prismen, parallel der Symmetrie-Axe und orientirt in Bezug auf die Halbirungslinien  $a$  und  $c$ :

	$p$	$35^\circ 5'$	$39^\circ 23'$
$\beta$	$C$	$. \ . \ 1,4800$	$1,4809$
	$D$	$. \ . \ 1,4829$	$1,4835$
	$F$	$. \ . \ 1,4891$	$1,4891$
$\nu$	$C$	$. \ . \ 1,4921$	$1,4921$
	$D$	$. \ . \ 1,4951$	$1,4951$
	$F$	$. \ . \ 1,5016$	$1,5014$
	$R : c$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{22^\circ 21'}$	

Prismen symmetrisch gegen die Symmetrie-Axe (die Halbirungslinie der Prismen zusammenfallend mit der Axe  $b$ .)

	$p$	$50^\circ 35'$	$70^\circ 30'$
$\beta$	$C$	$. \ . \ 1,4805$	$1,4810$
	$D$	$. \ . \ 1,4828$	$1,4835$
	$F$	$. \ . \ 1,4884$	$1,4893$

	<i>p</i>	50° 35'	70° 30'
<i>n</i> }	<i>C</i> . .	1,4944	1,4756
	<i>D</i> . .	1,4973	1,4781
	<i>F</i> . .	1,5034	1,4839
	<i>R : c</i>	3° 44'	79° 28'

Die Anzahl der Ringe um die beiden Halbirungslinien führte zu den Werthen:

$$(\beta - \alpha)_D = 0,0064, \text{ woraus } \alpha_D = 1,4768$$

und

$$(\beta - \gamma)_D = 0,0141, \text{ woraus } \gamma_D = 1,4973.$$

Der Winkel der Axen  $AB = 67^\circ 18'$  giebt mittelst der oben gefundenen  $\beta_D$  und  $\alpha_D$ :

$$\gamma_D = 1,4976,$$

was sehr gut übereinstimmt mit der aus der Anzahl der Ringe gefundenen Zahl.

Die anomalen Indexe, substituirt in der bekannten Formel, geben die beiden Hauptindexe, die sich in folgender Tafel befinden.<sup>1)</sup> Die Werthe für den Strahl *D* stimmen ziemlich mit den oben gefundenen  $\alpha_D$  und  $\gamma_D$ .

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>C</i> . .	1,4751	1,4806	1,4947
<i>D</i> . .	1,4775	1,4832	1,4974
<i>F</i> . .	1,4833	1,4890	1,5041.
$AB = 67^\circ 18'$	$(AB) = 110^\circ 82'.$		

Die HH. Murmann und Rotter fanden früher:<sup>2)</sup>

$$(AB) = 111^\circ 56' \quad AB = 68^\circ 7'$$

und die mittleren Indexe für die verschiedenen Linien des Spectrums:

$$\beta = 1,478, \quad 1,480, \quad 1,484, \quad 1,489.$$

1) Die in der Tafel citirten mittleren Indexe sind die Mittelwerthe der Bestimmungen von  $\beta$  mit Hülfe aller Prismen.

2) Sitzungsberichte der K. K. Akademie. Bd. XXXIV, S. 153.

## I. Einfach brechende Krystalle.

No.	Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe		
		C	D	F
3	KBr . . . . .	1,5546	1,5593	1,5715
2	KJ . . . . .	1,6584	1,6666	1,6871
1	AmJ . . . . .	1,6938	1,7031	1,7269
5	Si Fl <sup>4</sup> . 2 Am Fl . . . . .	1,3682	1,3696	1,3723
4	Sn Cl <sup>4</sup> . 2 K Cl . . . . .	1,6517	1,6574	1,6717
7	Ba N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . . . . .	1,5665	1,5711	1,5825
6	Pb N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . . . . .	1,7780	1,7820	1,8065
8	Al <sup>3</sup> 3 Se O <sup>4</sup> . K <sup>3</sup> Se O <sup>4</sup> + 24 H <sup>2</sup> O .	1,4773	1,4801	1,4868
9	Fe <sup>3</sup> 3 SO <sup>4</sup> . K <sup>3</sup> SO <sup>4</sup> + 24 H <sup>2</sup> O . .	1,4783	1,4817	1,4893
11	Fe <sup>3</sup> 3 SO <sup>4</sup> . Am <sup>3</sup> SO <sup>4</sup> + 24 H <sup>2</sup> O .	1,4821	1,4854	1,4934
10	Gemischter Alaun . . . . .	1,4676	1,4708	1,4772

# II. Einaxige Krystalle.<sup>1)</sup>

No.	Chemische Zusammensetzung.	Krystall- system. <sup>2)</sup>	Brechungsindexe			Charakter.	$\left(\frac{w}{\epsilon}\right)_D$	Krystall- axe.
			C	D	F			
17	Cu Fl <sup>3</sup> . Si Fl <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . .	H	1,4074	1,4092	1,4138	w > ε	1,0009	0,5395
14	Ni Fl <sup>2</sup> . Si Fl <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . .	H	1,4062	1,4080	1,4124	ε > w	0,9889	0,5136
16	Zn Fl <sup>2</sup> . Si Fl <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . .	H	1,3876	1,3910	1,3950	ε > w	0,9905	0,5173
15	Co Fl <sup>3</sup> . Si Fl <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . .	H	1,4036	1,4066	1,4105	ε > w	0,9889(C)	0,5219
12	Mg Fl <sup>2</sup> . Si Fl <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . .	H	1,3808	1,3824	1,3860	ε > w	0,9880	0,5174
13	Mn Fl <sup>2</sup> . Si Fl <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . .	H	1,3938	1,3956	1,3992	ε > w	0,9875	0,5043
18	Mg Cl <sup>2</sup> . Sn Cl <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . .	H	1,3817	1,3839	1,3473	ε > w	0,9925	0,5083
22	K H <sup>2</sup> P O <sup>4</sup> . . . . .	T	1,3972	1,3602	1,3634	w > ε	1,0280	0,6640
20	K H <sup>2</sup> As O <sup>4</sup> . . . . .	T	1,3427	1,3570	1,3605	w > ε	1,0325	0,6633
21	Am H <sup>2</sup> P O <sup>4</sup> . . . . .	T	1,3587	1,3742	1,3774	w > ε	1,0307	0,7124
19	Am H <sup>2</sup> As O <sup>4</sup> . . . . .	T	1,3552	1,3715	1,3855	w > ε	1,0361	0,7096
			1,3721	1,5885				
			1,5715	1,597				
			1,583	1,5095	1,5154			
			1,5064	1,4684	1,4734			
			1,4664	1,5674	1,5762			
			1,5632	1,5179	1,5252			
			1,5146	1,5246	1,5314			
			1,5212	1,4792	1,4847			
			1,4768	1,5766	1,5859			
			1,5721	1,5217	1,5296			
			1,5186					

1) Die ordentlichen Brechungsindexe sind bei jedem Salze immer in die erste Zeile gestellt.

2) H bedeutet Hexagonal, T dagegen Tetragonal.



No.	Chemische Zusammensetzung.	Krystall- system. <sup>1)</sup>	Brechungsindexe			Charakter.	$\left(\frac{\omega}{\epsilon}\right)_D$	Krystall- axe.
			C	D	F			
23	K <sup>2</sup> S <sup>3</sup> O <sup>6</sup> . . . . .	H	1,4532 1,5119	1,4550 1,5153	1,4595 1,5289	$\epsilon > \omega$	0,9602	0,6446
24	Rb <sup>2</sup> S <sup>3</sup> O <sup>6</sup> . . . . .	H	1,4556 1,5041	1,4574 1,5078	1,4623 1,5167	$\epsilon > \omega$	0,9666	0,6307
25	Ca S <sup>2</sup> O <sup>6</sup> + 4 H <sup>2</sup> O . . . . .	H	1,5468	1,5496	1,5573	$\omega > \epsilon$		1,500
26	Sr S <sup>2</sup> O <sup>6</sup> + 4 H <sup>2</sup> O . . . . .	H	1,5266 1,5232	1,5296 1,5252	1,5371 1,5312	$\omega > \epsilon$	1,0029	1,5024
27	Pb S <sup>2</sup> O <sup>6</sup> + 4 H <sup>2</sup> O . . . . .	H	1,6295 1,6492	1,6351 1,6531	1,6481 1,6666	$\epsilon > \omega$	0,9891	1,4696
30	Ni S O <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . . . .	T	1,5078	1,5109	1,5173	$\omega > \epsilon$	1,0159	1,9062
29	Ni Se O <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . . . .	T	1,4844 1,5357	1,4873 1,5393	1,4930 1,5473	$\omega > \epsilon$	1,0177	1,8364
28	Zn Se O <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . . . .	T	1,5089 1,5255	1,5125 1,5291	1,5196 1,5367	$\omega > \epsilon$	1,0168	1,8949
31	Be S O <sup>4</sup> + 4 H <sup>2</sup> O . . . . .	T	1,5004 1,4691 1,4374	1,5039 1,4720 1,4395	1,5108 1,4779 1,4450	$\omega > \epsilon$	1,0226	0,9461

1) H bedeutet Hexagonal, T dagegen Tetragonal.

### III. Rhombische zweiaxige Krystalle.<sup>1)</sup>

No.	Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe			Orientierung.	Winkel der optischen Axen.	Elasticitätsaxen.	Krystallaxen.
		C	D	F				
46	$\text{Li}^2\text{S}^2\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$	1,5462 1,5763 1,5565	1,5487 1,5788 1,5602	1,5548 1,5887 1,5680	a c b +	$AB = 78^\circ 16'$ $(AB) = 159^\circ 49'$	1:0,9809:0,9934	1:0,9657:0,5779
47	$\text{Ag}^2\text{S}^2\text{O}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$	1,6272 1,6601 1,6573		1,6404 1,6770 1,6748	a c b	$ABc = 33^\circ 21'$ $ABr = 28^\circ 6'$ $(AB)c = 56^\circ 48'$ $(AB)r = 47^\circ 59'$	1:0,9802:0,9819	1:0,9850:0,5802
48	$\text{K}^2\text{SO}^4$	1,4911 1,4959 1,4928 1,5323 1,5422 1,5373	1,4932 1,4980 1,4946 1,5353 1,5450 1,5402	1,4976 1,5029 1,4992 1,5417 1,5523 1,5475	a c b +	$AB = 67^\circ 4'$ $(AB) = 111^\circ 19'$	1:0,9968:0,9991	1:0,7464:0,5727
49	$\text{K}^2\text{SeO}^4$				a c b +	$AB = 76^\circ 40'$ $(AB) = 145^\circ 52'$	1:0,9937:0,9986	1:0,7296:0,5724
50	$\text{K}_2\text{CrO}^4$				a c b	$AB = 51^\circ 40'$ $(AB) = 97^\circ 30'$		1:0,7297:0,5695
57	$\text{MnSeO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$	1,7131 $\mu_c - \mu_s$	1,7254 =0,123	1,7703	c a b	$(A'B)_n = 139^\circ 30'$		1:0,9959:0,8849
56	$\text{CdSeO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$	$\mu_c - \mu_s$ 1,4992	=0,089 1,5027		c a b	$[(A'B)]_n = 131^\circ 2'$		1:0,9753:0,8764
51	$\text{BeSeO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$	1,4973 1,4639	1,5007 1,4667	1,5101 1,5084 1,4725	c b a -	$AB = 26^\circ 48'$ $(AB) = 40^\circ 43'$	1:1,0129:1,0248	1:0,9602:0,9027

1) Die Brechungsindexe für die verschiedenen Salze sind in der Ordnung  $\mu_s, \mu_b, \mu_c$  aufgeführt.  
Das Verhältniß zwischen den Elasticitätsaxen ist für D berechnet, mit alleiniger Ausnahme der Salze No. 46 und 47, welche sich auf die Strahlen C beziehen.

No.	Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe			Orien- tierung.	Winkel der optischen Axen.	Elasticitätsaxen.	Krystallaxen.
		C	D	F				
55	$\text{NiSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ . . .		1,4669 1,4921 1,4888	1,4729 1,4981 1,4949	$\left. \begin{array}{c} a \\ c \\ b \end{array} \right\}$	$AB = 41^\circ 56'$ $(AB) = 64^\circ 22'$	1:9,9830:0,9852	1:0,9815:0,5656
54	$\text{ZnSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ . . .	1,4544 1,4812 1,4776	1,4568 1,4836 1,4801	1,4620 1,4897 1,4860	$\left. \begin{array}{c} a \\ c \\ b \end{array} \right\}$	$AB = 46^\circ 14'$ $(AB) = 71^\circ 3'$	1:0,9819:0,9843	1:0,9804:0,5631
53	$\text{MgSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ . . .	1,4305 1,4583 1,4530	1,4325 1,4608 1,4554	1,4374 1,4657 1,4607	$\left. \begin{array}{c} a \\ c \\ b \end{array} \right\}$	$AB = 51^\circ 25'$ $(AB) = 78^\circ 18'$	1:0,9806:0,9843	1:0,9901:0,5709
52	$\text{MgCrO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ . . .	1,5131 1,5633 1,5415	1,5211 1,5680 1,5500		$\left. \begin{array}{c} a \\ c \\ b \end{array} \right\}$	$AB = 75^\circ 28'$ $(AB) = 143^\circ 6'$	1:0,9701:0,9814	1:0,9901:0,5735
60	$\text{KSbO} \cdot \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$	1,6306 1,6148 1,6322	1,6360 1,6199 1,6375	1,6497 1,6325 1,6511	$\left. \begin{array}{c} b \\ a \\ c \end{array} \right\}$	$AB = 42^\circ 34'$ $(AB) = 72^\circ 50'$	$\left. \begin{array}{c} 1:1,0099:0,9991 \\ 1:0,9049:0,8645 \end{array} \right\}$	
59	$\text{AmSbO} \cdot \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$	$\mu = 1,6229$			$\left. \begin{array}{c} b \\ a \\ c \end{array} \right\}$	$AB = 68^\circ 8'$ $(AB) = 130^\circ 46'$	1:0,9259:0,8261	
58	$\text{AmH} \cdot \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ . . .	1,5168 1,5577 1,5861	1,5188 1,5614 1,5910	1,5279 1,5689 1,6000	$\left. \begin{array}{c} a \\ b \\ c \end{array} \right\}$	$AB = 79^\circ 54'$ $(AB) \text{ imaginär.}$	$\left. \begin{array}{c} 1:0,9727:0,9546 \\ 1:0,7086:0,6938 \end{array} \right\}$	

# IV. Monoklinoëdrische, zweiaxige Krystalle.<sup>1)</sup>

No.	Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe.			Orientirung.	Winkel der optischen Axen.	Krystallaxen.
		C	D	F			
41	Mg Se O <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . . .	1,4864	1,4856 1,4892 1,4911	1,4965	$\left\{ \begin{array}{l} ab(001) = 35^{\circ} 36' \\ \_ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} AB = 28^{\circ} 12' \\ (AB) = 42^{\circ} 33' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,3853:1:1,6850 \\ \_ \end{array} \right.$ 81° 28'
62	Co Se O <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O . . . .	1,5183	1,5225 (1,5227) 1,5199		$\left\{ \begin{array}{l} ab(001) = 42^{\circ} 56' \\ \_ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} AB = 71^{\circ} 3' \\ (AB) = 11^{\circ} 0' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,3709:1:1,6815 \\ \_ \end{array} \right.$ 81° 46'
70	Ni Se O <sup>4</sup> . K <sup>2</sup> Se O <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O .	1,5207	1,5248 1,5339	1,5315	$\left\{ \begin{array}{l} (001) bc = 83^{\circ} 3' \\ \_ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} AB = 72^{\circ} 56' \\ (AB) = 129^{\circ} 56' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,7454:1:0,5060 \\ \_ \end{array} \right.$ 75° 7'
68	Co Se O <sup>4</sup> . K <sup>2</sup> Se O <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O .	1,5162	1,5135 1,5195 1,5356	1,5270	$\left\{ \begin{array}{l} (001) bc = 86^{\circ} 35' \\ \_ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} AB = 63^{\circ} 52' \\ (AB) = 106^{\circ} 58' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,7379:1:0,5056 \\ \_ \end{array} \right.$ 75° 50'
66	Zn Se O <sup>4</sup> . K <sup>2</sup> Se O <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O	1,5148	1,5115 1,5177 1,5327	1,5252	$\left\{ \begin{array}{l} (001) bc = 88^{\circ} 19' \\ \_ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} AB = 66^{\circ} 8' \\ (AB) = 111^{\circ} 50' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,7441:1:0,5075 \\ \_ \end{array} \right.$ 75° 46'
64	Mg Se O <sup>4</sup> . K <sup>2</sup> Se O <sup>4</sup> + 6 H <sup>2</sup> O	1,4942	1,4950 1,4970 1,5120	1,5039	$\left\{ \begin{array}{l} (001) bc = 88^{\circ} 0' \\ \_ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} AB = 40^{\circ} 22' \\ (AB) = 62^{\circ} 12' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,7447:1:0,5014 \\ \_ \end{array} \right.$ 75° 43',5

1) Die Brechungsindexe für die verschiedenen Salze sind in der Ordnung  $\alpha < \beta < \gamma$  aufgeführt.

No.	Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe.			Orientirung.	Winkel der optischen Axen.	Krystallaxen.
		C	D	F			
73	$\text{Cu Se O}^4 \cdot \text{K}^2 \text{ Se O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$	1,5096 1,5203 1,5235 1,5387	1,5320		$\alpha b (001) = 2^\circ 26'$	$AB = 88^\circ 12'$ (AB) imaginär.	$\{0,7489:1:0,5230\}$ $76^\circ 41'$
69	$\text{Ni Se O}^4 \cdot \text{Am}^2 \text{ Se O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$	1,5291 1,5334 1,5372 1,5466	1,5441		$(001) b c = 73^\circ 6'$ +	$AB = 86^\circ 14'$ (AB) imaginär.	$\{0,7378:1:0,5042\}$ $73^\circ 41'$
67	$\text{Co Se O}^4 \cdot \text{Am}^2 \text{ Se O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$	1,5246 1,5280 1,5311 1,5396	1,5392		$(001) b c = 76^\circ 18'$ +	$AB = 82^\circ 1'$ (AB) imaginär.	$\{0,7414:1:0,5037\}$ $73^\circ 37'$
63	$\text{Mg Se O}^4 \cdot \text{Am}^2 \text{ Se O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$	1,5056 1,5046 1,5075 1,5150	1,5146		$(001) b c = 72^\circ 53'$ +	$AB = 53^\circ 44'$ (AB) = $85^\circ 56'$	$\{0,7414:1:0,4968\}$ $73^\circ 23'$
65	$\text{Zn Se O}^4 \cdot \text{Am}^2 \text{ Se O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$	1,5233 1,5259 1,5292 1,5372	1,5366		$(001) b c = 76^\circ 56'$ +	$AB = 81^\circ 22'$ (AB) = $171^\circ 20'$	$\{0,7416:1:0,5062\}$ $73^\circ 49'$
71	$\text{Fe Se O}^4 \cdot \text{Am}^2 \text{ Se O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$	1,5177 1,5201 1,5263 1,5226 1,5260 1,5334 1,5339 1,5356 1,5436	1,5263		$(001) b c = 80^\circ 37'$ +	$AB = 76^\circ 48'$ (AA) = $142^\circ 50'$	$\{0,7405:1:0,5012\}$ $73^\circ 47'$
72	$\text{Cu Se O}^4 \cdot \text{Am Se O}^4 + 6 \text{H}^2 \text{O}$	1,5213 1,5317 1,5355 1,5395	1,5437		$\alpha b (001) = 31^\circ 2'$ -	$AB = 55^\circ 24'$ (AB) = $91^\circ 6'$	$\{0,7488:1:0,5126\}$ $74^\circ 27',5$



No.	Chemische Zusammensetzung.	Brechungsindexe.			Orientirung.	Winkel der optischen Axen.	Krystallaxen.
		C	D	F			
74	$\text{MgSO}^4 \cdot \text{Am Se O}^4 + 6\text{H}^2\text{O}.$	1,4698 1,4707 1,4751	1,4717 1,4728 1,4791	1,4774 1,4787 1,4837	$(001)bc = 78^\circ 49'$ +	$AB = 50^\circ 40'$ $(AB) = 78^\circ 4',5$	$0,7376:1:0,4891$ $72^\circ 54'$
75	$\text{MgSO}^4 \cdot \text{K}^2\text{SO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}.$	1,4582 1,4610 1,4743	1,4602 1,4633 1,4768	1,4649 1,4682 1,4827	$(001)bc = 89^\circ 30'$ +	$AB = 48^\circ 41'$ $(AB) = 73^\circ 5'$	$0,7420:1:0,5005$ $75^\circ 5'$
76	$\text{FeSO}^4 \cdot \text{K}^2\text{SO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}.$	1,4751 1,4806 1,4947	1,4775 1,4832 1,4973	1,4833 1,4890 1,5041	$(001)bc = 86^\circ 16'$ +	$AB = 67^\circ 18'$ $(AB) = 110^\circ 32'$	$0,7512:1:1,5111$ $75^\circ 44'$

## II. *Anwendung des mechanischen Wärmeäquivalents auf Molecularkräfte, Moleculargröße und Moleculardistanz;*

*von G. Weinberg,*

Staatsrath, Inspector des Moskauer Lehrbezirks.

1. **J**eden chemisch-einfachen, festen oder flüssigen Körper können wir uns als ein Conglomerat von unendlich vielen *Molecülen* denken, von einander entfernt auf Distanzen, welche die Dimensionen der Molecüle selbst weit übertreffen. Jedes Molecül denken wir uns als aus unendlich vielen Theilchen, *Atomen*, zusammengesetzt, durch unendlich kleine Entfernungen von einander getrennt.

2. Die gegenseitige Attraction je zweier Molecüle ist eine gewisse Function ihrer Masse und der Distanz ihrer Attractions-Centra, d. i. der Punkte, durch welche die Resultante aller Attractionskräfte sämmtlicher, jedes Molecül constituirender Atome geht.

3. Alle Molecüle jedes chemisch-einfachen, festen oder flüssigen Körpers können wir uns *in Reihen geordnet* vorstellen.<sup>1)</sup> Ist einmal die Dichtigkeit des Körpers überall

1) La *molécule* est cette portion infiniment petite que l'on ne peut plus diviser sans détruire la substance même du corps. La *molécule* est essentiellement solide, si elle est simple, elle se divise en *atomes*, qui sont les derniers éléments des corps . . . . On suppose les *molécules* infiniment petites, mais très denses, rangées en files, quoique séparées par des espaces vides beaucoup plus étendus que les espaces pleins qu'elles occupent . . . En réalité, quelques denses que soient les corps, leurs *molécules* sont, relativement à leur volume, aussi éloignées les unes des autres que le sont les corps célestes dans l'espace. Le groupement des *molécules* par files est d'ailleurs confirmé par les faits, puisque nous le voyons nettement dessiné par les expériences de projection des phénomènes de la cristallisation, comme aussi dans la congélation de l'humidité de l'air à la surface des vitres" . . . . (Moigno, physique moléculaire, ses conquêtes, ses phénomènes et ses applications. Résumé des travaux accomplis dans les vingt dernières années. Paris 1868, p. 2 et 4).

gleichförmig, so ist auch die gegenseitige Distanz je zweier nächsten Molecüle überall dieselbe. Die Erscheinungen, die sich uns bei der Krystallisation darbieten, rechtfertigen in gewissem Maasse unsere Vorstellung solcher reihenförmigen Anordnung der Molecüle an einander.

4. Die Molecüle selbst werden wir uns in folgender Auseinandersetzung als Körper von drei gleichen Dimensionen denken, als Würfel, Sphären, regelmässige Octaëder u. dgl. — Haben wir einen, ein Kilogramm wiegenden Würfel einer gleichförmigen, chemisch-einfachen und überall gleich-dichten festen oder flüssigen Substanz, dessen jede Kante  $n$  Molecüle enthält, und sind letztere auch von kubischer Form, so sind im ganzen Körper  $n^3$  Molecüle enthalten.

5. Nennen wir die Distanz  $D' D''$  je zweier Molecüle einer solchen Substanz, bei der Temperatur der grössten

$$\boxed{C \dots D' \dots D''} \cdot \boxed{C' \dots D'' \dots C''} \dots \dots \dots \boxed{C'' \dots C''}$$

Dichte des Wassers ( $+4,1^\circ \text{C.}$ ) genommen  $i$ , die Dimension des Molecüls  $= d$ , so ist die Distanz ihrer Attractions-Centra  $= C' C''$ , oder

$$C' C'' = C'' C'' = \dots = C' D' + C' D'' + D' D'' = d + i.$$

Die Grösse  $d + i$  drückt auch die Entfernung zweier Anfangs- oder Endpunkte beider Molecüle aus. Wird nun der Körper auf  $1^\circ \text{C.}$  erwärmt, so wächst diese Grösse auf  $k(d + i)$ , wo  $k$  den *linearen* Ausdehnungscoefficienten der Substanz vorstellt.

6. Die von einem Körper aufgenommene Wärme wird, wie bekannt, nicht vollständig zur Vergrösserung seiner Temperatur verbraucht. Während nur ein Theil derselben zur letzteren dient (die sogenannte *absolute* Wärmecapazität der Substanz), so dient ein anderer Theil zur Vergrösserung seines Volums (zur Erzeugung einer *äussern* Arbeit), ein dritter endlich — zur Vollführung der nicht unmittelbar zu ermessenden *inneren* Arbeit. In folgender

Auseinandersetzung werden wir immer nur auf den, die Dilatation des Körpers hervorbringenden Theil der Wärme unser Augenmerk richten.

7. Zuzufolge der mechanischen Wärmetheorie kann bekanntlich dieselbe Wärmequantität, die genügend ist, ein Kilogramm reinen Wassers auf  $1^{\circ}$  C. zu erwärmen, dasselbe Gewicht auf die Höhe von 425 Meter erheben (diese Zahl ist das Mittel aus Joule's zahlreichen Versuchen). Denken wir uns z. B. nun ein Kilogramm Wasser, welches wir einstweilen als eine chemisch-einfache Substanz betrachten, in Form eines Würfels (bei  $+4^{\circ},1$  C.),  $n^3$  Molecüle enthaltend. Wenn wir annehmen, dass alle diese  $n^3$  Molecüle zu *einer Reihe* geordnet sind, so wird die Erwärmung auf  $1^{\circ}$  C. die allgemeine lineare Dilatation  $n^3(d+i)k$  hervorbringen. Nehmen wir an, daß dieselbe, *nur lineare Dilatation hervorbringende* Quantität Wärme im Stande sey, dieselben  $n^3$  Molecüle Wasser auf die Höhe  $h$  zu heben, so folgt demnach der Schluß, daß dieselbe Kraft, die das Gewicht eines Wassermolecüls  $p$  auf  $h$  Meter hebt, im Stande ist, die gegenseitige Attraction zweier benachbarten Molecüle  $f$  bekämpfend, diese Molecüle in eine Distanz  $k(d+i)$  zu schieben. Da nun die Arbeit beider Kräfte offenbar gleich ist, so ergibt sich die Gleichung:

$$f(d+i)k = ph; \quad \frac{f}{p} = \frac{h}{(d+i)k} \quad . \quad . \quad (1)$$

8. Betrachten wir nun ein Kilogramm einer andern, gleichfalls chemisch-einfachen und überall gleich dichten, festen oder flüssigen Substanz, in Form eines Würfels,  $n'^3$  Molecüle enthaltend; es sey resp.  $d'$  — die Länge jeden Molecüls,  $i'$  — die Distanz zweier Molecüle (bei  $4^{\circ},1$  C.), so wird dieselbe Wärmequantität, die die Temperatur eines Kil. Wassers auf  $1^{\circ}$  erhöht, ein gleiches Gewicht der andern Substanz, deren specifische Wärmecapacität  $c'$  (diejenige des reinen Wassers als 1 genommen) bloß auf  $\frac{1}{c'}$  erhöhen und, wenn wir uns wie zuvor alle Molecüle

einer Reihe geordnet denken, eine lineare Dilatation:

$$= \frac{n'^3 k' (d' + i')}{c'}$$

verursachen. Sollte nun aber dieses Wärmequantum diese Masse von  $n'^3$  Molecüle auf  $h'$  Meter heben können, so bekommen wir, nachdem wir die vorigen Betrachtungen anstellen, die ähnliche Gleichung:

$$\left. \begin{aligned} \frac{f'}{p'} &= \frac{h'}{(d' + i') \frac{k'}{c'}}; & f &= \frac{h' p' c'}{(d' + i') k'} \end{aligned} \right\} \dots (2)$$

Ebenso für eine andere Substanz:  $f'' = \frac{h'' p'' c''}{(d'' + i'') k''}$

9. Ein Kilo reinen Wassers (bei  $+ 4^{\circ},1$  C.) bildet einen Würfel, dessen Kante  $= 10$  Centim. — Es sey das specifische Gewicht eines andern, auch 1 Kil. wiegenden Würfels einer andern Substanz  $= d'$ , so erhalten wir die Länge  $x'$  der Kante dieses Würfels aus der Proportion:

$$\frac{10^3}{x'^3} = \frac{d'}{1}; \quad x' = \frac{10 \text{ cent}}{\sqrt[3]{d'}}$$

und da auch:  $x' = n' (d' + i')$ ,  $n'^3 p' = 1000 \text{ gr}$ , so ergibt sich:

$$\frac{10 \text{ gr}}{\sqrt[3]{p'}} (d' + i')^{\text{cent}} = \frac{10 \text{ cent}}{\sqrt[3]{d'}}; \quad d' + i' = \sqrt[3]{\frac{p'}{d'}}; \quad n'^3 = \frac{1000}{d' (d' + i')^3} \quad (2')$$

und demnach folgt aus (2):

$$f' = \frac{h' c'}{k'} \sqrt[3]{\frac{p'}{d'^3}}; \quad f'' = \frac{h'' c''}{k''} \sqrt[3]{\frac{p''}{d''^3}} \quad (3)$$

10. Bezeichnen wir das der betrachteten Dilatation der ganzen Reihe Molecüle correspondirende Wärmeäquivalent mit  $T_1$ , so ergibt sich:

$$T_1 = \frac{n'^3 (d' + i') k' f'}{c'} = n'^3 p' h'$$

oder, wenn wir anstatt  $n'^3$  seine Grösse aus vorigem § entnehmen:



$$T_i = \frac{1000 k' f'}{c' A' (d+i)^2}; \quad f' = \frac{(d+i)^2 c' A' T_i}{1000 k'} \dots (4)$$

Bezeichnen wir nun  $\frac{f'}{(d+i)^2}$ , welches ja die GröÙe der Molecular - Attraction auf einer Einheits-Oberfläche (1 □<sup>cent</sup>) ausdrückt, mit  $F'$ , so wird:

$$T_i = \frac{1000 k' F'}{c' A'}; \quad F' = \frac{T_i c' A'}{1000 k'} \dots \dots \dots (5)$$

da aber  $T_i = 1 \text{ kil. } h'$ ;  $T_{ii} = 1 \text{ kil. } h''$ , demnach:

$$F' = \frac{1 \text{ kil. } c' A' h'}{1000 k'}; \quad F'' = \frac{1 \text{ kil. } c'' A'' h''}{1000 k''},$$

woraus die Proportion:

$$\frac{F'}{F''} = \frac{c' A' h' k''}{c'' A'' h'' k'} \dots \dots \dots (6)$$

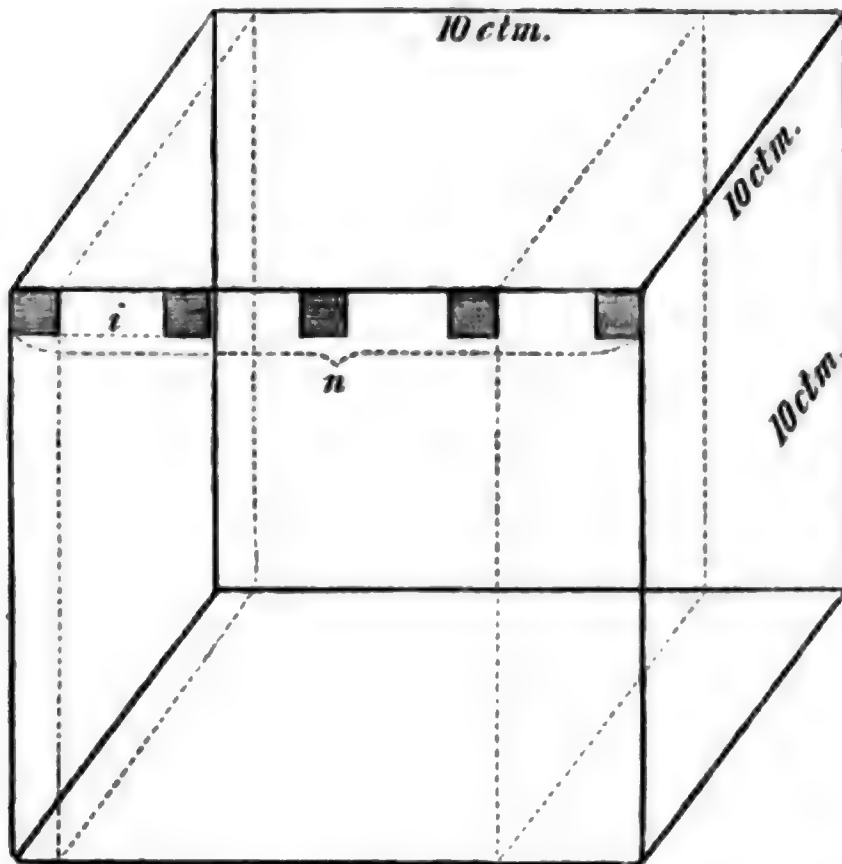
Wir ersehen also, *dafs die Molecularattraction einer Oberflächen-Einheit direct proportional ist der specifischen Wärmecapacität und der specifischen Schwere der Substanz und im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Ausdehnungs-coëfficienten steht* — was auch vorausszusehen war. — Ist die zur Dilatation verbrauchte Arbeit bekannt, so berechnet man aus (5) die Molecularattraction  $F'$  und auch umgekehrt.

11. Wenn wir die Formel (5) zur Molecularattraction einer Substanz anwenden, deren  $A' = 1$ ,  $c' = 1$  (Wasser als chemisch-einfache Substanz einstweilen betrachtet), so ist resp.  $f' = f$ ;  $k' = k$ ;  $T = T$ , und es ist:

$$F = \frac{T}{1000 k} \dots \dots \dots (7)$$

Diese Formel wollen wir durch anderwärtige Betrachtungen rechtfertigen. Denken wir uns ein Kilogr. Wasser (bei  $+4^{\circ},1 \text{ C.}$ ) als einen Würfel, dessen Kante  $= 10^{\text{ctm}}$  und der (laut voriger Annahme)  $n^3$  Molecüle enthält, so sind in der Kante  $n$  Molecüle enthalten. Bezeichnet nun  $F$  die Molecularattraction auf 1 □<sup>ctm</sup> wirkend, so wirken auf

100  $\square^{\text{ctm}}$  (d. i. auf den vertikalen Durchschnitt des Würfels) 100  $F$ . Enthält ferner die Kante  $n$  Molecüle, so ist die Molecularattraction der ganzen verticalen Section



$= 100 Fn$ . Wird nun die Temperatur der Substanz auf  $1^\circ \text{C}$ . erhöht, so wird ihrerseits eine jede solche Section auf  $(d + i)k$  dilatirt und ist folglich die *totale* Arbeit der Dilatation  $= 100 Fn (d + i) k$ . — Wird anstatt  $F$  seine Gröfse aus (7) entnommen, so bekommen wir die identische Gleichung:  $n^3 (d + i)^3 = 1000$ , welche die Formel (7) vollkommen bestätigt. —

Wir wollen jetzt unsere Formeln zur Erforschung der Gröfse der Molecularattraction anwenden.

Wie schon gesagt, ist die Attraction zweier Molecüle eine Funktion ihrer Masse und der Distanz zwischen ihren Attractions-Centra: sie ist nämlich proportional der Masse und verhält sich umgekehrt zu einer bis jetzt unbekannten Potenz  $x$  der Distanz zwischen je zwei Molecülen. — Bezeichnen wir, wie zuvor, die Molecularattraction mit  $f'$ ; es sey  $m'$  die Masse jedes Molecüls, die Distanz zwischen den

Centra der beiden Molecüle (bei  $+ 4^{\circ},1$  C.)  $= d' + i'$ , und die Attraction der Masseneinheit bei einer Distanzeinheit  $= \alpha$ , so ist für irgend eine Substanz:

$$f' = \frac{\alpha m' m'}{(d' + i')^2} = \frac{\alpha m'^2}{(d' + i')^2} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (8)$$

da aber laut (2):  $f' = \frac{h' p' c'}{(d' + i') k'}$ , folglich:

$$\frac{h' p' c'}{(d' + i') k'} = \frac{\alpha m'^2}{(d' + i')^2}.$$

Nennen wir das Volumen des Molecüls  $v'$ ; die Zahl der Atome in der Volumeneinheit  $\delta'$ ; die Schwerkraft  $g$ , so ist  $m' = v' \delta'$ ;  $p' = m' g = v' \delta' g$  und die vorige Formel wird:

$$\frac{h' v' \delta' c' g}{(d' + i') k'} = \frac{\alpha v'^2 \delta'^2}{(d' + i')^2}, \text{ oder: } \frac{h' g c'}{k'} = \frac{\alpha v' \delta'}{(d' + i')^2}.$$

Letztere Gleichung wird hinsichtlich Wasser:

$$\frac{h g \cdot 1}{k} = \frac{\alpha v \delta}{(d + i)^{2-1}}$$

und aus beiden letzteren Gleichungen ergibt sich:

$$\frac{v' \delta' (d + i)^{2-1}}{v \delta (d' + i')^{2-1}} = \frac{k c' h'}{k' h} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (9)$$

Wenn wir zugeben, dass die Molecüle beider zu vergleichenden Substanzen drei gleiche Dimensionen haben und außerdem einander ähnliche Körper sind, d. i. beide Würfel, oder Sphären, oder regelmässige Octaëder usw., dass also folglich ihre Volumina sich wie die Kubi der homologen Dimensionen beziehen, so wird:

$$\frac{v'}{v} = \frac{d'^3}{d^3}; \quad \frac{\delta'}{\delta} = \theta.$$

Hier bedeutet  $\theta$  das specifische Gewicht des Molecüls oder das *wahre* specifische Gewicht der Substanz hinsichtlich Wasser, wenn zwischen den Molecülen beider Substanzen keine Intervalle da wären. Nehmen wir dabei gleiche Massen von beiden (1 Kilogr.)  $= P$ , so ist:

$$P = n'^3 (d' + i')^3 A' \cdot g; \quad P = n'^3 d'^3 \Theta \cdot g$$

$$P = n^3 (d + i)^3 \cdot 1 \cdot g; \quad P = n^3 d^3 \cdot 1 \cdot g$$

woraus folgt:

$$\frac{A'}{1} = \frac{n^3 (d + i)^3}{n'^3 (d' + i')^3}; \quad \frac{\Theta}{1} = \frac{n^3 d^3}{n'^3 d'^3}; \quad \frac{\Theta}{A'} = \frac{d^3 (d' + i')^3}{d'^3 (d + i)^3};$$

bringen wir diese Gröfsen in (9) anstatt:  $\frac{v'}{v}$  und  $\frac{\delta'}{\delta} = \Theta$ ,  
so bekommen wir folgende Relation:

$$\left(\frac{d' + i'}{d + i}\right)^{4-x} = \frac{k' c' h'}{k' A' h} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

woraus sodann:

$$x = \frac{\lg \left[ \frac{(d' + i')^4 k' A' h}{(d + i)^4 k' c' h'} \right]}{\lg \left[ \frac{(d' + i')}{(d + i)} \right]} \quad . \quad . \quad (11)$$

13. Der soeben gefundene Ausdruck der Potenz, der die Molecularattraction folgt, ist aber, wie die Beobachtung zeigt, bei festen flüssigen Substanzen *größer als 1* und *positiv*. Betrachten wir diese zwei Bestimmungen genauer:

1) Ist  $x > 1$ , so ist immer:

$$\frac{(d' + i')^4 k' A' h}{(d + i)^4 k' c' h'} > \frac{d' + i'}{d + i}, \text{ oder auch: } \frac{(d' + i')^3 k' A' h}{(d + i)^3 k' c' h'} > 1 \quad (12)$$

Daraus schliessen wir:

a) Ist  $\frac{k' A' h}{k' c' h'} \leq 1$ , so ist immer  $\frac{d' + i'}{d + i} > 1$ .

Wir sind also im Stande, die Gröfse der Molecüle und die zwischen denselben existirenden Intervallen (bei  $+5^{\circ}, 1$  C.) zweier Substanzen zu vergleichen, von denen die eine Wasser oder irgend eine andere Substanz ist, deren spezifisches Gewicht und Wärmecapacität als Einheit genommen ist.

b) Ist  $\frac{k' A' h}{k' c' h'} > 1$ , so ist auch  $\frac{(d' + i')^3}{(d + i)^3} > \frac{k' c' h'}{k' A' h}$ .

2) Die Potenz  $x$  ist bei festen und flüssigen Potenzen immer positiv; folglich:

$$\left. \begin{array}{l} \text{wenn } (d' + i')^4 k' d' h \geq (d + i)^4 k c' h' \\ \text{so ist auch } (d' + i') \geq (d + i) \end{array} \right\} \dots \dots (13)$$

2) Betrachten wir die erste Bedingung:

$$\begin{array}{l} \text{wenn } (d' + i')^4 k' d' h < (d + i)^4 k c' h', \\ \text{so ist auch } (d' + i') > (d + i). \end{array}$$

Wenn  $d' + i' > d + i$ , so ist, da laut (12):

$$\frac{k' d' h}{k c' h'} > \frac{(d + i)^3}{(d' + i')^3},$$

die erste dieser Bedingungen *à fortiori* richtig, also:

$$\frac{k' d' h}{k c' h'} > \frac{(d + i)^4}{(d' + i')^4}.$$

Wird aber in der Gleichung (10) anstatt des zweiten Theils seine Gröfse aus (12) entnommen, so erhalten wir:

$$\left( \frac{d' + i'}{d + i} \right)^{4-x} < \left( \frac{d' + i'}{d + i} \right)^3,$$

da aber laut Bedingung  $\frac{d' + i'}{d + i} > 1$ , so muß auch  $4 - x < 3$ , also  $x > 1$ , wie vorauszusehen war.

6) Wir schreiten nun zur zweiten Bedingung:

$$\begin{array}{l} \text{ist } (d' + i')^4 k' d' h < (d + i)^4 k c' h', \\ \text{so ist auch } (d' + i') < d + i. \end{array}$$

Vergleichen wir die zweite Ungleichheit mit (12), so folgt  $\frac{k' d' h}{k c' h'} > 1$  und daher aus (10)  $\left( \frac{d' + i'}{d + i} \right)^{4-x} < 1$ ; da aber  $\frac{d' + i'}{d + i} < 1$ , so schliessen wir, daß  $4 - x$  eine positive Gröfse seyn müsse und folglich  $x < 4$ . Wir ersehen demnach, daß die Potenz der Molecular-Attraction  $x > 1$  und  $x < 4$ .

Nach (11) kann  $x = 0$  im Falle  $(d' + i')^4 k' d' h = (d + i)^4 k c' h'$  und auch  $d' + i' = d + i$ , also im Falle,



wenn  $k' d' h = k c' h'$ . — Wir ersehen daraus, daß, wenn  $k' d' h = k c' h'$ , so muß auch  $d' + i' = d + i$ ; letzteres kann aber bei festen und flüssigen Substanzen *an und für sich nicht existiren*, sonst müsse  $x = \infty$ , und aus (12) wäre dann  $k' d' h > k c' h'$ , was der Bedingung widerspricht.

14. Bei der Ausführung der Gleichung (10) stützten wir uns auf die Hypothese, daß die Molecüle beider zu vergleichenden Substanzen drei gleiche Dimensionen hätten und *einander ähnlich seyen*. Es ist aber leicht beweisbar, daß die Gleichung (10), so wie auch alle aus derselben entnommenen Schlüsse dieselben bleiben, wenn die Molecüle beider Substanzen einander auch nicht ähnlich sind, sobald nur die drei Dimensionen jedes Molecüls gleich sind. Nehmen wir beispielsweise an, die Molecüle einer Substanz wären würfelförmig, der anderen aber sphärisch, so hätten anstatt  $\frac{v'}{v} = \frac{d'^3}{d^3}$ , im letzten Falle  $\frac{v'}{v} = \frac{1}{6} \pi \frac{d'^3}{d^3}$ , kurzweg  $\frac{v'}{v} = \mu \cdot \frac{d'^3}{d^3}$ ; da aber zu gleicher Zeit die Gleichung:

$$\Theta = \frac{n^3 d^3}{n'^3 d'^3} \text{ in } \Theta = \frac{n^3 d^3}{\mu n'^3 d'^3}$$

sich verwandelt, die andern Proportionen aber nicht geändert werden, so verschwindet bei Einführung dieser Größen in (9) der Coefficient  $\mu$  ganz, und wir bekommen abermals die Gleichung (10).

15. Bis jetzt hatten wir die Molecüle einer gewissen Substanz mit denen des Wassers verglichen. Wir schreiten jetzt zur Untersuchung zweier beliebigen Substanzen.

Für solche erhalten wir resp. aus (10):

$$\left. \begin{aligned} \frac{k' d'}{h' c'} (d' + i')^{4-x} &= \frac{k}{h} (d + i)^{4-x} = \beta \\ \frac{k'' d''}{h'' c''} (d'' + i'')^{4-x} &= \frac{k}{h} (d + i)^{4-x} = \beta \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

und sofort:

$$\frac{k' d'}{h' c'} (d' + i')^{4-x} = \frac{k'' d''}{h'' c''} (d'' + i'')^{4-x}.$$

Führt man in die Formeln:

$$f' = \frac{\alpha m'^2}{(d' + i')^2}; \quad f'' = \frac{\alpha m''^2}{(d'' + i'')^2}$$

statt  $m'$  und  $m''$  ihre Größen  $\frac{p'}{g}$  und  $\frac{p''}{g}$  ein, so erhält man:

$$\frac{1}{(d' + i')^2} = \frac{f' g^2}{\alpha p'^2}; \quad \frac{1}{(d'' + i'')^2} = \frac{f'' g^2}{\alpha p''^2};$$

in Folge dessen erhält vorige Gleichung folgende Form:

$$\frac{k' A' (d' + i')^4 f'}{h' c' p'^2} = \frac{k'' A'' (d'' + i'')^4 f''}{h'' c'' p''^2}.$$

Stellt man nun anstatt  $p'^2$  und  $p''^2$  ihre Größen:

$$p'^2 = (d' + i')^6 A'^2 \cdot 1^{6r}; \quad p''^2 = (d'' + i'')^6 A''^2 \cdot 1^{6r},$$

und statt:  $\frac{f'}{(d' + i')^2}$  wie zuvor  $F'$  (Molecular-Attraction auf einer Oberflächeneinheit), so ist:

$$\frac{k' F'}{h' c' A'} = \frac{k'' F''}{h'' c'' A''} = \dots = \text{const.} \dots (15)$$

Aus Gleichung (14) folgt sodann:

$$\frac{h' c'}{(d' + i') k'} = \frac{(d' + i')^{3-s} A'}{\beta}; \quad \frac{h'' c''}{(d'' + i'') k''} = \frac{(d'' + i'')^{3-s} A''}{\beta}$$

und demnach bekommen die Gleichungen (5) folgende Form:

$$\frac{A' p' (d' + i')^{3-s}}{f'} = \frac{A'' p'' (d'' + i'')^{3-s}}{f''} = \beta = \text{const.} \quad (16)$$

und aus (14), die man folgendermaassen schreibt:

$$(d' + i')^{4-s} = \frac{\beta c' h'}{k' A'}; \quad (d'' + i'')^{4-s} = \frac{\beta c'' h''}{k'' A''}$$

ziehen wir den Schluss: *in jeder Substanz ist die Summe  $(d' + i')$  desto gröfser, je gröfser  $c'$  und je weniger das Product  $k' A'$  ist.*

Uebrigens kann man (15) folgendermaassen schreiben:

$$\frac{F'}{F''} = \frac{k'' c' A' h'}{k' c'' A'' h''}$$

und erhält genau wieder die Gleichung (6), welche ganz unabhängig von der Molecular-Attractions-Potenz herge-

leitet ward. — Wird aber letztere Gleichung mit Gleichung (14) verbunden, so ergibt sich:

$$\frac{A'^2}{A''^2} = \frac{F'}{F''} \left( \frac{d'' + i''}{d' + i'} \right)^{4-x} \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Letztere Gleichung nimmt leicht folgende Form an:

$$\frac{F'}{F''} = \frac{p'^2}{p''^2} \left( \frac{d'' + i''}{d' + i'} \right)^{2+x} \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

16. Aus § 13 ist zu ersehen, daß die Potenz der Molecular-Attraction zwischen den Grenzwerten 1 und 4 enthalten ist. Da aber, allen Beobachtungen zufolge, die Molecular-Attraction mit der Entfernung schneller als die Gravitation abnimmt (d. i. mehr als die Quadrate der Distanzen), so sind wir berechtigt anzunehmen, daß die Molecular-Attraction im umgekehrten Verhältnisse *der dritten Potenz* der Distanz abnehme, und zur Berechtigung dieser Annahme können folgende Beweise dienen:

- a) Nehmen wir in Formel (17) an, daß  $x = 3$ , so wird demnach:

$$\frac{A'^2}{A''^2} = \frac{F'}{F''} \left( \frac{d'' + i''}{d' + i'} \right);$$

da aber:  $F' = \frac{f'}{(d' + i')^3}$ ;  $F'' = \frac{f''}{(d'' + i'')^3}$  und auch  $p' = (d' + i')^3 A' \cdot g$ ;  $p'' = (d'' + i'')^3 A'' \cdot g$ , so folgt sofort:  $\frac{f'}{A' p'} = \frac{f''}{A'' p''}$ . Ist also  $x = 3$ , so ist die Molecular-Attraction der Masseneinheit jeder Substanz und jeden Molecüls dieselbe — wie zu erwarten stand.

- b) Aehnliches ergibt sich auch aus Formel (16).

Ist  $x = 3$ , so folgt:  $\frac{f'}{A' p'} = \frac{f''}{A'' p''}$ .

- c) Wird in den Gleichungen (17) und (18)  $x = 3$  gesetzt, so ergibt sich die ganz richtige Folge:

$$\frac{p'}{p''} = \frac{(d' + i')^3 A'}{(d'' + i'')^3 A''}.$$

Aus dem Vorigen erhellt, daß unsere Annahme  $x = 3$  ganz naturgemäß ist und die Potenz der Molecular-Attraction vorstellt.

17. Wenden wir uns zur Gleichung (17). Aus derselben ergibt sich:

$$x = \frac{\lg \left[ \frac{F'}{F''} \left( \frac{d'' + i''}{d' + i'} \right)^4 \left( \frac{A''}{A'} \right)^2 \right]}{\lg \left( \frac{d'' + i''}{d' + i'} \right)} \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Hier unterliegt  $x$  abermals zwei Bedingungen: 1) Diese GröÙe  $x > 1$ ; 2)  $x$  ist eine positive GröÙe:

1) Ist  $x > 1$ , so findet die Bedingung statt:

$$\frac{F'}{F''} \left( \frac{d'' + i''}{d' + i'} \right)^4 \left( \frac{A''}{A'} \right)^2 > \frac{d' + i'}{d'' + i''}$$

oder auch:

$$\frac{F'}{F''} \left( \frac{d'' + i''}{d' + i'} \right)^3 \left( \frac{A''}{A'} \right)^2 > 1 \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

stellt man statt  $\frac{F'}{F''}$  aus (6), so ergibt sich:

$$\frac{c' k'' A'' h'}{c'' k' A' h''} \left( \frac{d'' + i''}{d' + i'} \right)^3 > 1, \text{ oder } \frac{c' k'' p'' h'}{c'' k' p' h''} > 1 \quad . \quad (21)$$

entnimmt man statt  $\frac{c' k'' h'}{c'' k' h''}$  seine GröÙe aus Gleichung (14), die man folgendermaßen schreiben kann:

$$\left( \frac{d' + i'}{d'' + i''} \right)^{4-x} = \frac{c' k'' A' h'}{c'' k' A'' h''},$$

so bekommt (21) die Form:

$$\left( \frac{d' + i'}{d'' + i''} \right)^{1-x} > 1,$$

und da doch  $x > 1$ , so ist unungänglich  $d'' + i'' > d' + i'$

2) Damit  $x$  immer positiv bleibe, muß folgende Bedingung stattfinden: ist

$$d'' + i'' \geq d' + i',$$

so muß auch:

$$\frac{F'}{F''} \left( \frac{d'' + i''}{d' + i'} \right)^4 \left( \frac{A''}{A'} \right)^2 \geq 1,$$

da aber, wie gesagt,  $d'' + i'' > d' + i'$ , so existirt nur folgende Bedingung:

$$\frac{F'}{F''} \left( \frac{d' + i''}{d' + i'} \right)^4 \left( \frac{A''}{A'} \right)^2 > 1 \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

welche mit Bedingung (20) identisch ist und dieselbe rechtfertigt.

Stellt man in die letztere Bedingung statt  $F'$  und  $F''$  ihre Größen  $\frac{f'}{(d' + i')^2}$ ,  $\frac{f''}{(d'' + i'')^2}$ , so wird:

$$\frac{f'}{f''} \left( \frac{d' + i''}{d' + i'} \right)^6 \frac{A''^2}{A'^2} > 1 \text{ oder auch: } \frac{f'}{f''} > \frac{p'^2}{p''^2}.$$

Ist also  $p' > p''$ , so ist *a fortiori*  $f' > f''$ . — Wir schliessen also daraus Folgendes: *ist in einer von zwei Substanzen*  $d' + i' < d'' + i''$  *und dabei*  $p' > p''$ , *so ist*  $f' > f''$ , *und da*  $p' = (d' + i')^3 A' \cdot g$ ;  $p'' = (d'' + i'')^3 A'' \cdot g$ , *so muſs auch*  $A' > A''$  *seyn.*

18. Untersuchen wir näher die Gleichung (14):

$$\left( \frac{d' + i''}{d' + i'} \right)^{4-x} = \frac{c'' k' A' h''}{c' k'' A'' h'}.$$

Da, wie oben erwiesen,  $x < 4$ , so sey  $4 - x = m$ , und wir erhalten sofort:

$$\frac{A''}{A'} = \frac{k' c'' h''}{k'' c' h'} \cdot \left( \frac{d' + i'}{d' + i''} \right)^m$$

a) Ist  $d'' + i'' > d' + i'$ , so muſs auch:

$$\frac{A''}{A'} < \frac{k' c'' h''}{k'' c' h'},$$

oder auch:

$$\frac{A'' k''}{A' k'} < \frac{c'' h''}{c' h'} \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

und auch umgekehrt.

b) Ist  $d'' + i'' < d' + i'$ , so muſs auch:

$$\frac{A'' k''}{A' k'} > \frac{c'' h''}{c' h'} \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

und auch umgekehrt.



c) Gesetzt nun es wäre  $d'' + i'' = d' + i'$ , so folgt aus Gleichung (19)  $x = \infty$ , dann folgt aber auch aus (8)  $f' = 0$ ; mit anderen Worten, die gegenseitige Molecular-Attraction ist null, d. i. *wir haben es mit einem Gase zu thun*. — Nimmt man in (17) und (18) an, es wäre  $d'' + i'' = d' + i'$ , so folgt:

$$\frac{F'}{F''} = \frac{p'^2}{p''^2}; \quad \frac{d'^3}{d''^3} = \frac{F'}{F''};$$

es ergibt sich also:

$$\frac{p'}{p''} = \frac{d'}{d''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

*Es ist also in Gasen das Gewicht des Molecüls dem specifischen Gewichte des Gases proportional*, und wirklich ist, wie bekannt, bei Gasen das chemisch-sogenannte Atomen-gewicht mit dem specifischen Gewicht identisch. Umgekehrt: da das Resultat (25) genau den Beobachtungen entspricht, so findet auch bei Gasen die Bedingung statt:  $d'' + i'' = d' + i'$  und auch  $f = 0$ . —

19. Nehmen wir zwei Volumina Gase  $V'$  und  $V''$  bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke, so ist, wenn man vorige Benennungen beibehält:  $V' = n'^3(d' + i')$ ;  $V'' = n''^3(d'' + i'')$ . — Sind nun  $V' = V''$ , so ist, da nach vorigem  $d' + i' = d'' + i''$ , auch:

$$n'^3 = n''^3 = n'''^3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Es ist dieses das bekannte Gesetz Gay-Lussac's (richtiger — Avogadro's), nach welchem: *gleiche Volumina zweier chemisch-einfachen Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke dieselbe Quantität Molecüle enthalten*.

Denken wir uns Gase bei der Temperatur des *absoluten Nullpunktes*, bei welcher also keine Intervalle zwischen den Molecülen da sind, so ist dann  $i' = 0$ ;  $i'' = 0$ , und aus der vorigen Gleichung  $d' + i' = d'' + i''$  folgt sofort  $d' = d'' = d'''$ . Folglich *sind die Molecüle aller Gase von gleicher Gröfse*; da aber bei jeder Gleichung  $d' + i' = d'' + i''$  besteht, so sehen wir daraus, daß bei gleicher Tempe-

ratur und gleichem Drucke *alle Gase gleiche Dilatations-Coefficienten haben*, was, wie bekannt, die Beobachtung in hohem Maasse rechtfertigt.

20. Wenden wir uns nun zur Betrachtung der chemisch-zusammengesetzten Substanzen. Bezeichnen wir das Gewicht des chemischen Atoms dieser Substanz mit  $P$ , ihre Wärmecapacität mit  $c$ ; seyen resp.  $P', P'', P''' \dots$  die Gewichte der chemischen Atome,  $c', c'', c''' \dots$  die Wärmecapacitäten der constituirenden Substanzen, wie auch  $\mu', \mu'', \mu''' \dots$  die Zahl der Atome, so haben wir nach dem bekannten Dulong-Petit'schen, von Woestyn erweiterten Gesetze:

$$c P = \mu' c' P' + \mu'' c'' P'' + \mu''' c''' P''' + \dots \quad (27)$$

Bezeichnen wir mit  $p, p', p'', p''' \dots$  das Gewicht eines Molecüls der zusammengesetzten und der sie constituirenden Substanzen, und sey  $n, n', n'', n''' \dots$  die Zahl der Molecüle, die im chemischen Atome der Substanz enthalten ist, so ist, wenn man die vorigen Bedeutungen beibehält:

$$p = \frac{f k (d + i)}{h c}; \quad p' = \frac{f' k' (d' + i')}{h' c'}, \dots$$

und (27) wird also, wenn man  $\frac{1}{h} = \alpha; \quad \frac{1}{h'} = \alpha' \dots$  annimmt,

$$\alpha n f k (d + i) = \mu' \alpha' n' f' k' (d' + i') + \mu'' \alpha'' n'' f'' k'' (d'' + i'') + \mu''' \alpha''' n''' f''' k''' (d''' + i''') + \dots \quad (28)$$

betrachten wir eine *binäre* chemische Verbindung, so ist:

$$\mu' = \frac{\alpha n f k (d + i) - \mu'' \alpha'' n'' f'' k'' (d'' + i'')}{\alpha' n' f' k' (d' + i')} \dots \quad (29)$$

Es unterliegt aber  $\mu'$  dreien Bedingungen: 1) diese GröÙe muß positiv; 2)  $\mu' \geq 1$ , und 3)  $\mu'$  ist eine ganze Zahl und folglich ist Function (29) auch eine ganze Zahl.

1) Ist  $\mu'$  positiv, so ist auch:

$$\alpha n f k (d + i) > \mu'' \alpha'' n'' f'' k'' (d'' + i'').$$

oder:

$$\mu'' < \frac{\alpha n f k (d + i)}{\alpha'' n'' f'' k'' (d'' + i'')}.$$

Je gröfser  $\mu''$ , desto kleiner ist also  $n''$ ; dasselbe ergibt sich offenbar auch hinsichtlich  $\mu'$  und  $n'$ . — Daraus schliessen wir, dafs: *je gröfser die Zahl der chemischen Atome, mit welchen eine Substanz von einer binären Verbindung zur andern tritt, desto kleiner ist die Zahl der Molecüle der chemischen Atome dieser Substanz.* Die Zahl der Molecüle des Atoms *Oxygen* mufs also kleiner als die der anderen Stoffe seyn.

2) Ist  $\mu' = 1$ , so ist auch:

$$\alpha n f k (d + i) = \alpha' n' f' k' (d' + i') + \mu'' \alpha'' n'' f'' k'' (d'' + i'');$$

da aber, wie schon gesagt,  $\alpha n f k (d + i) > \mu'' \alpha'' n'' f'' k'' (d'' + i'')$ , so mufs  $\alpha' n' f' k' (d' + i') > 0$ , oder  $f' > 0$  seyn. Es folgt daraus: *Befindet sich in einer binären Verbindung eine einatomige Substanz, so könnte diese Substanz auch im selbstständigen Zustande kein vollkommen gasförmiger Körper seyn.*

3) Ist  $\mu' > 1$ , so ist auch:

$$\alpha n f k (d + i) > \alpha' n' f' k' (d' + i') + \mu'' \alpha'' n'' f'' k'' (d'' + i''),$$

gesetzt also, es wäre  $f' = 0$ ;  $f'' = 0$ , so ist immer  $f > 0$ , und dieses berechtigt uns zu folgendem Schlusse: *Enthalten in einer binären chemischen Verbindung beide Substanzen ein oder mehrere Atome, so kann, im Falle beide Stoffe im selbstständigen Zustande auch vollkommene Gase zu seyn pflegen, der aus ihrer Verbindung entstandene Körper kein vollkommenes Gas darstellen.*

21. Wenden wir unsere Gleichung (4) zur Erforschung der *Disgregation* des Körpers in Folge der Wärme an. Unter *Disgregation* versteht Clausius<sup>1)</sup> den Grad der Zertheilung des Körpers in Folge der Wirkung der Wärme,

1) Clausius, Mechanische Wärmetheorie, Bd. I, S. 248, sqq.

die immer dahin geht, den unter den Molecülen stattfindenden Zusammenhang zu vermindern, und wenn dieser gelöst ist, die mittleren Entfernungen der Molecüle zu vergrößern. — Bei der Disgregation finden zwei Wirkungen gleichzeitig statt: die *innere* Arbeit und die *äußere*. Unter letzterer verstehen wir Bekämpfung der von Außen auf den Körper wirkenden Kraft. Denken wir uns die äußere Arbeit als einen von auswärts auf den Körper wirkenden Druck, so ist diese Arbeit unserem Wahrnehmen zugänglich und meßbar.

22. Nennt man  $Z$  den Grad der Disgregation eines Körpers,  $dZ$  eine unendlich kleine Variation derselben; nennt man  $\frac{1}{A}$  das mechanische Aequivalent und  $T$  die absolute Temperatur des Körpers (vom absoluten Nullpunkte gerechnet); nennt man ferner  $dL$  die unendlich kleine, durch die Variation der Disgregation  $dZ$  hervorgebrachte Arbeit, so ergibt sich nach Clausius folgende Gleichung:

$$dZ = \frac{A}{T} dL.$$

Wir können aber die ganze Arbeit  $dL$  in zwei Theile zerlegen, in die innere Arbeit  $dJ$  und die äußere Arbeit. Denken wir uns letztere als einen Druck  $p$ , der darauf ausgeht, das Volumen des Körpers  $v$  zu vermindern, so ist die unendlich kleine äußere Arbeit  $p dv$  und:  $dL = dJ + p dv$ ; die vorige Gleichung wird demnach:

$$dZ = \frac{A}{T} (dJ + p dv) \quad . \quad . \quad (30)$$

In der Gleichung (4) stellt  $T_i$  einen Bruchtheil von dem Aequivalent  $\frac{1}{A}$  vor, da zur Dilatation bloß ein Theil der Wärme verbraucht wird; wir können also  $T_i = \frac{1}{NA}$  setzen und die Gleichung (4) wird demnach:

$$NA = \frac{(d+i)^2 c A}{1000 f k}; \quad d+i = \sqrt{\frac{NA \cdot 1000 f k}{c A}}.$$

Differentiirt man diese Gleichung hinsichtlich  $i$ ,  $f$ ,  $A$ , so ergibt sich:

$$di = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1000 NA k A}{c f}} \left( A \frac{df}{A} - f \frac{dA}{A} \right) \dots (31)$$

Bezeichnen wir mit  $\delta$  die wahre Densität der Substanz (d. i. wenn zwischen den Molecülen keine Intervalle existirten), mit  $\mu d^3$  das Volumen des Molecüls ( $\mu$  ist ein Coefficient, von der Form des Molecüls bedingt, das, nach unserer Annahme, drei gleiche Dimensionen hat), so ist:

$$\frac{A}{\delta} = \frac{\mu d^3}{(d+i)^3}; \quad A = \frac{\delta \mu d^3}{(d+i)^3} = \frac{\alpha}{(d+i)^3}$$

(wenn man  $\mu \delta d^3 = \alpha$  setzt). Also  $dA = -\frac{3\alpha di}{(d+i)^4}$  und aus (31) erhalten wir, wenn  $\frac{c}{NAk} = \beta$ :

$$\left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha \beta}{1000}} \sqrt{\frac{f}{(d+i)^3}} - \frac{3f}{d+i} \right] di = df \dots (32)$$

Wir wollen aber die Disgregation des ganzen Körpers betrachten und müssen demnach diejenige aller Molecüle nehmen, d. i. wir müssen beide Theile der vorigen Gleichung mit der Zahl der Molecüle einer Gewichtseinheit  $n^3$  multipliciren. Es war aber (2<sup>1</sup>):

$$n^3 = \frac{1000}{(d+i)^3 A}; \quad A = \frac{\alpha}{(d+i)^3},$$

folglich  $n^3 = \frac{1000}{\alpha}$ ; die vorige Gleichung wird also:

$$\frac{1000}{\alpha} \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha \beta}{1000}} \sqrt{\frac{f}{(d+i)^3}} - \frac{3f}{d+i} \right] di = \frac{1000}{\alpha} df \quad (33)$$

Vergleicht man die Bedeutung der in letzterer Gleichung enthaltenen Größen  $i$  und  $f$  mit den in Gleichung (30) enthaltenen Größen, so ergibt sich:

$$dZ = n^3 di = \frac{1000}{\alpha} di; \quad dJ = n^3 df = \frac{1000}{\alpha} df$$

und wir haben demnach:



$$dZ = \frac{\frac{1000}{\alpha}}{\left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha\beta}{1000}} \sqrt{\frac{f}{(d+i)^3}} - \frac{3f}{d+i} \right]} df$$

und da:

$$dZ = \frac{A}{T} (dJ + p dv) = \frac{A}{T} \left( \frac{1000}{\alpha} df + p dv \right)$$

so folgt:

$$\frac{\frac{1000}{\alpha}}{\left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha\beta}{1000}} \sqrt{\frac{f}{(d+i)^3}} - \frac{3f}{d+i} \right]} df = \frac{A}{T} \left( \frac{1000}{\alpha} df + p dv \right)$$

da aber:

$$(d+i)^2 = \frac{NA 1000 f k}{cA}; \quad A = \frac{\alpha}{(d+i)^3}; \quad d+i = \frac{c\alpha}{1000 NA f k}$$

folglich nimmt vorige Gleichung folgende Form an:

$$df = \frac{\frac{-Ap}{T}}{\frac{\beta}{f^2} + \frac{1000A}{\alpha T}} dv \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

Aus dieser Gleichung ist zu ersehen:

1) Die Größen  $df$  und  $dv$  haben verschiedene Zeichen, wie vorausszusehen war.

2) Bei gleichem  $dv$  wächst  $df$ , je nach der Größe von  $f$ ,  $k$ ,  $p$  und  $\alpha$  ( $= \mu \delta d^3$ ).

3) Bei gleichem  $dv$  verkleinert sich  $df$ , je nachdem  $c$  wächst.

Bezeichnen wir  $\frac{1000A}{\alpha}$  mit  $\gamma$ , so ist:

$$\left( \gamma + \frac{\beta T}{f^2} \right) df + A p dv = 0$$

und als Integral dieser Gleichung ergibt sich:

$$\gamma f - \frac{\beta T}{f} + A \int p dv = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Diese Gleichung gilt für feste und flüssige Substanzen;  
 $T = \alpha + t = \alpha + 5,1 \text{ C.}$  — Die Integration kann nur

dann ausgeführt werden, wenn uns die Relation zwischen  $p$  und  $v$  bekannt ist.

23. Wollen wir Gleichung (35) für Gase anwenden, so drückt alsdann  $f$  den Zusammenhang, durch den äußeren Druck bedingt, aus. Hinsichtlich der Gase haben wir bekanntlich die Relation (laut dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze)

$$p v = R T$$

wo  $R$  eine constante GröÙe ist. Wir haben also, die Integration vollziehend:

$$\gamma f - \frac{\beta T}{f} + A R T \cdot \lg v = \text{const.}$$

oder wenn bei  $f = f'$ ,  $v = v'$  ist, so folgt, wenn wir  $\frac{1000}{\alpha R T} = \eta$ ;  $\frac{c}{A^2 R k} = \xi$  bezeichnen:

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{1000}{\alpha R T} + \frac{c}{A^2 R k} \cdot \frac{1}{f f'} \right) (f - f') &= \lg \frac{v'}{v} \\ \frac{v'}{v} &= e^{\left( \eta + \frac{\xi}{f f'} \right) (f - f')} \end{aligned} \right\} \dots (36)$$

Die Gleichung (36) beweist uns: *dafs, wenn  $f$  in arithmetischer Progression wächst, sich das Volumen des Gases ein wenig mehr vermindert, als in geometrischer Progression*; übrigens vermindert sich das Glied  $\frac{\xi}{f f'}$ , je nach der GröÙe von  $f$  und  $f'$ .

24. Bezeichnen  $Q'$  und  $Q$  zwei Wärmequantitäten, correspondirend zweien Volumen Gases  $v'$  und  $v$ , so haben wir, *bei gleicher Temperatur*, die bekannte Gleichung:

$$Q' - Q = A R T \lg \frac{v'}{v}.$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit Gleichung (36), die man in folgender Form darstellen kann:

$$\frac{1000 A}{\alpha} (f - f') + \frac{c T}{A k} \left( \frac{1}{f'} - \frac{1}{f} \right) = A R T \lg \frac{v'}{v}$$

so erhalten wir:

$$\left( \frac{1000 A}{\alpha} + \frac{c T}{A k} \cdot \frac{1}{f f'} \right) (f - f') = Q' - Q \quad . \quad (37)$$

Diese Gleichung beweist:

1) Wenn  $Q' > Q$ , so muß  $f' < f$ , also: bei Vermehrung der Disgregation oder der Repulsivkraft eines Gases muß eine gewisse Quantität Wärme latent werden, und umgekehrt — bei Verminderung jener Kraft muß diese Wärme wieder frei werden.

2) Das Latent- oder Freiwerden der Wärme vergrößert sich bei Verminderung von  $\alpha$  (oder beim Vermindern der Dimensionen des Molecüls) und bei Vergrößerung der Größen  $c$  und  $f$  (oder der ursprünglichen Gröfse des äusseren Druckes auf das Molecül).

### III. Ueber den Nebenstrom; von K. W. Knochenhauer.

(Schluß von Erg.-Bd. VI. S. 314.)

Die Verhältniszahlen sind in den ersten beiden Reihen ziemlich unabhängig von  $\vartheta$ , in den beiden andern scheint besonders zu stören, daß  $K$  für  $D = 32$  zu klein ist; nimmt man aus dem Versuche mit 4 Flaschen  $\vartheta = 161,1$ , so erhält man statt 4,94 und 5,93 die Zahlen 5,63 und 6,81, die mehr zu den andern stimmen. Führt man die Rechnung jetzt so, daß man die Länge  $z$  des Schließungsbogens (1) unbekannt läßt, die andern aber nach ihren mittlern Werthen ansetzt, so folgt aus  $\vartheta_{(1)}^2 : \vartheta_{(2)}^2 = z : 160,2$ ,  $z = 47,8$  oder 10,0 in  $\vartheta$  abgezogen  $z = 40,3$ , und aus  $\vartheta_{(1)}^2 : \vartheta_{(3)}^2 = z : 310,3$ ,  $z = 56,4$  oder 45,5 und nach der Aenderung unter  $\vartheta = 32$ ,  $z = 54,1$  oder 43,6. Die Be-

rechnung scheint dafür zu sprechen, daß man in den Werthen von  $K$  den constanten Werth 10,0 d. h. den Reductionscoefficienten bei fehlendem Eisendrahtbündel fortzulassen habe, um den Ueberschuß proportional zur Quadratwurzel aus der Länge des Schließungsbogens ansetzen zu dürfen.

Zweitens wurden die Widerstände bestimmt, welche das Eisendrahtbündel in den Spiralen veranlaßt, wenn die eine im Hauptdraht, die andere zum Nebenstrom geschlossen ist. Um hierbei keinen fremdartigen Widerstand hineinzuziehen, wurde Thermometer  $V$  im Bügel durch  $0^m,65$  Kupferdraht ersetzt, und somit die Längen unverändert erhalten. Das Verfahren war folgendes: Zuerst wurde die eine Spirale in den Schließungsbogen eingeschaltet, die andere durch einen Bügel geschlossen, und an Therm.  $V$ , das Therm.  $II$  im Hauptdraht ersetzte,  $\vartheta$  beobachtet; dann wurden die Spiralen aus dem Schließungsbogen entfernt, dafür ein stark hemmender Draht von bekanntem, auf die Neusilber-Einheit bezogenem, etwas kleinerem Widerstand  $w'$  eingesetzt und  $\vartheta'$  beobachtet, endlich ein zweiter Draht von etwas größerem Widerstand  $w''$  eingesetzt und wieder  $\vartheta''$  beobachtet. Bezeichnet  $w$  den Widerstand in den Spiralen,  $W$  den Widerstand des unveränderten Stamms und  $C$  eine von der Batterie und der Stärke ihrer Ladung zunächst abhängige Constante, so hat man die 3 Gleichungen:

$$\vartheta = \frac{C}{W + w} \quad \vartheta' = \frac{C}{W + w'} \quad \vartheta'' = \frac{C}{W + w''}$$

und leitet aus ihnen:

$$w = w' + \frac{\vartheta''(\vartheta' - \vartheta)}{\vartheta(\vartheta' - \vartheta'')} (w'' - w')$$

ab, womit man  $w$  berechnet. Neusilberdraht, Durchm.  $= 0,177$ , wovon ein Zoll die Widerstands-Einheit bildet, in den Stamm einzusetzen, würde bei den zum Theil sehr großen Längen zu unbequem gewesen seyn, daher benutzte ich einen neu hergerichteten Rheostaten aus Platindraht von  $0^m,175$  Durchmesser, von dem  $0,507$  Meter

Länge einen Widerstand = 50 gaben; es waren Drahtstücke erst von  $w = 50$ , dann von  $w =$  je 100 durch Quecksilbernäpfe abgeschieden, so daß sich Widerstände von 50, 100, 150 . . . bis 950 bequem in den Schließungsbogen einschalten ließen.

Ich theile zunächst zwei Reihen mit, in denen Spirale I auf II und Spirale II auf I inducirte in Schlb. (1) =  $4^m, 1^1$ ) und worin alle 7 Bügel der Reihe nach angewandt wurden; zwischen ihnen stehen die Beobachtungen, wenn Platindraht eingeschaltet war; unter  $w$  steht der berechnete Widerstand der unter den Einfluss des Eisendrahtbündels gestellten Spiralen.

2 Fl.  $\vartheta = 32$ . Schlb. (1).

I. — II.						I. — II.		
Büg.	$\vartheta$	$w$	Wid.	$\vartheta$ beob.	$\vartheta$ ber.	Büg.	$\vartheta$	$w$
1	24,00	33,7	0	37,87	37,44	1	17,70	67,9
2	20,10	51,7	50	20,40	20,64	2	15,00	92,2
3	15,70	85,1	100	14,30	14,25	3	12,33	124,7
4	13,20	112,9	150	10,80	10,88	4	10,97	146,8
5	10,47	156,9	200	8,80	8,80	5	9,37	183,6
6	7,53	245,7	250	7,43	7,39	6	7,40	251,0
7	4,97	402,7	300	6,23	6,36	7	5,10	389,8
			350	5,53	5,59			
			400	5,00	4,98			
			450	4,50	4,50			

Man ersieht aus diesen Reihen, daß der Widerstand der Spiralen immer größer wird, je länger der Bügel ist, und daß er bei I—II Büg. 1 wenig mehr beträgt als bei entferntem Eisendrahtbündel, wo er nach einer spätern Beobachtung = 22,3 ist.

Wie genau Therm. V (alle Thermometer thun dies nicht ebenso) die Formel  $\vartheta = \frac{C}{W + w}$  ausdrückt, kann man am besten an den mitten inne gestellten Beobach-

1) Vorher  $3^m, 8$ ; um gleich viel ändern sich auch Schlb. (2) und (3).



tungen sehen, wo  $w$  von 0 bis 450 aufsteigt. Denn entlehnt man aus allen 10 Beobachtungen  $C = 2300$  und  $W = 61,44$ , so erhält man die nach der Formel berechneten Werthe von  $\vartheta$ , die den beobachteten so genau als möglich entsprechen. Dies bestätigt meine frühere Behauptung, daß sich aus Thermometerbeobachtungen ebenso exacte Resultate ziehen lassen, wie man sie sonst erreicht, nur darf man nicht vergessen, daß die Entladung einer Batterie wegen des Funkens leicht etwas schwankt, und man darf daher die Mühe nicht scheuen, mehrfach zu beobachten und Mittelwerthe zu benutzen.

In den folgenden Reihen blieb der Bügel unverändert, dagegen wurde  $\vartheta$  und die Länge des Schließungsbogens gewechselt; nach jedem solchen Wechsel wurde die Batterie erst dreimal entladen, ohne zu beobachten, wozu der Grund sich später ergeben wird.

2 Fl. Hptdr. II. Nbdr. I. Bügel 7.

	$\vartheta = 32$	40	48	Mittel.	
Schlb. (1)= $4^m,1 + II(I)$	$w = 389,8$	393,3	387,6	384,8	388,9
(2)=115,1 + „	173,8	174,8	177,1	175,1	
(3)=255,3 + „	118,2	116,8	116,5	117,2	

Von den beobachteten Widerständen muß, wie ich vermuthe, der galvanische Widerstand  $= 2,4$  abgezogen werden; er ist indess so gering, daß die Correction übergangen wurde. — Der Widerstand ist unabhängig von  $\vartheta$  und nimmt entschieden nach der Quadratwurzel aus der Länge des Schließungsbogens ab; er ist also umgekehrt proportional zur Oscillationsdauer. Setzt man nach dem Früheren die äquivalente Länge von  $II(I)$  Schlb. (2)  $= 37^m,0$  und Schlb. (3)  $= 44^m,0$ , so erhält man die Länge von Schlb. (1) oder  $z$  aus (1) und (2)  $= 31$ , aus (1) und (3)  $= 27$ , was vollkommen genügt, da nach dem Spätern wohl noch eine Correction anzubringen ist.

Die Abhängigkeit des Widerstands von der Oscillationsdauer wird dadurch bestätigt, daß bei Aenderung der Batterie die beobachteten Werthe sich auch zur Quadrat-

wurzel aus der Capacität derselben umgekehrt proportional verhalten. Die angewandten Flaschen waren die mit  $F$  bezeichneten, und die Capacitäten von 4 : 2 : 1 Flaschen wurden nach besonders angestellten Beobachtungen wie 4 : 1,916 : 1,035 bestimmt; daher hat man die mit 1 Flasche beobachteten Widerstände mit 0,735 und die mit 4 Flaschen beobachteten mit 1,445 zu multipliciren, um sie auf 2 Fl. zu reduciren. Ich erhielt 1 Fl.  $D = 48$ , Schl. (1)  $w = 555,9$ , red. = 408,5, Schl. (2)  $w = 250,0$ , red. = 183,7; 4 Fl.  $D = 32$ , Schl. (3)  $w = 78,4$ , red. = 113,3. Dafs 1 Fl. etwas grössere, 4 Fl. etwas kleinere Werthe geben, hat sicher seinen Grund in dem ungleichen, erst mehr, dann weniger starken Magnetismus, welchen das Eisendrahtbündel annimmt, wodurch auch die vorher erwähnte Correction bedingt wird.

	2 Fl.	Hptdr. I.	Nbdr. II.	Bügel 7.	
Schl. $D =$	32	40	48	Mittel.	
(1) $w =$	402,7	402,6	400,0	400,0	401,3
(2)	220,8	221,4	217,3		219,8
(3)	150,0	150,9	153,0		151,3

1 Fl.  $D = 48$ , Schl. (1)  $w = 563,7$ , red. 414,3, Schl. (2)  $w = 307,1$ , red. 225,7; 4 Fl.  $D = 32$ , Schl. (3)  $w = 100,5$ , red. 145,2. 1 Fl. giebt wieder einen etwas grössern, 4 Fl. einen etwas kleinern Widerstand. Setzt man die äquivalente Länge von I (II) in (2) = 53,8, in (3) = 66,7, so ist  $z = 51$  und = 46, welche Werthe annähernd genügen. Der galvanische Widerstand von I ist = 3,3.

Um das Gesetz bei anderen Bügeln zu controliren, machte ich noch folgende Versuche:

	2 Fl.	Hptdr. II.	Nbdr. I.	Bügel 103 <sup>m</sup> ,4.	
Schl. $D =$	40	48	Mittel.		
(1) $w =$	497,7	495,4	496,5		
(2)	303,7	302,4	303,1		
(3)	226,7	223,5	225,1		

Setzt man die nach den Reihen berechnete äquivalente Länge von II (I) in (2) = 50,5, in (3) = 61,0, so ist  $z$

= 62 und = 65, hier augenscheinlich zu groß. Sollte die noch vorbehaltene Correction den Werth von  $z$  nicht viel niedriger stellen, so würde man annehmen müssen, daß bei sehr langen Bügeln die für diese Fälle gültigen Schwingungen sich der andern Art nähern, welche beim Durchgang des Stroms durch eine Spirale stattfindet, wenn die andere offen bleibt.

2 Fl. Hptdr. II. Nldr. I. Bügel 6.

Schlb.	$D =$	<u>32</u>	<u>40</u>	Mittel.
(1)	$w =$	<u>242,7</u>	<u>246,1</u>	<u>244,4</u>
(2)		<u>93,9</u>	<u>94,7</u>	<u>94,3</u>
(3)		<u>62,4</u>	<u>61,5</u>	<u>62,0</u>

Die Berechnung giebt  $z =$  19,4 und = 17,3.

2 Fl. Hptdr. II. Nldr. L. Bügel = 0<sup>m</sup>,65.

Schlb.	$D =$	<u>32</u>	<u>40</u>	<u>48</u>	Mittel.
(1)	$w =$	<u>61,8</u>	<u>61,2</u>	<u>62,7</u>	<u>61,9</u>
(2)		<u>19,2</u>	<u>19,4</u>	—	<u>19,3</u>
(3)		<u>14,8</u>	<u>12,8</u>	<u>13,3</u>	<u>13,6</u>
1 Fl. (1)		<u>87,9</u>	<u>88,9</u>	<u>86,4</u>	<u>87,7</u> red. = <u>64,4</u>
4 Fl. (1)		<u>43,1</u>	red. = <u>62,3</u>		

Die Werthe von  $z$  sind 13 und 12.

2 Fl. Hptdr. L. Nldr. II. Bügel = 0<sup>m</sup>,65.

Schlb.	$D =$	<u>32</u>	<u>40</u>	<u>48</u>	Mittel.
(1)	$w =$	<u>30,5</u>	<u>29,7</u>	<u>30,0</u>	<u>30,1</u>
(2)		<u>15,4</u>	<u>15,2</u>	—	<u>15,3</u>
(3)		<u>12,3</u>	<u>9,8</u>	<u>11,7</u>	<u>11,2</u>
1 Fl. (1)		<u>39,2</u>	<u>41,2</u>	<u>41,0</u>	<u>40,5</u> red. = <u>29,8</u>
4 Fl. (1)		<u>23,9</u>	red. = <u>34,5</u>		

In dieser Reihe lässt sich  $z$  nicht mehr berechnen, weil der Widerstand schon so gering wird, daß er seinen Gränzwert bei entferntem Eisendrahtbündel erreicht; dies scheint auch auf die Beobachtung mit 4 Fl. eingewirkt zu haben.



Zu diesen Reihen gehört noch der Fall, wenn der Flaschenstrom durch beide Spiralen hinter einander in entgegengesetzter Richtung geht.

2 Fl. Hptdr. I. II. entg. (beide Spiralen durch 0<sup>m</sup>,65 verbunden).

Schlb.	$D =$	<u>32</u>	<u>40</u>	<u>48</u>	Mittel.
(1)	$w =$	<u>47,4</u>	<u>48,6</u>	<u>48,5</u>	<u>48,2</u>
(2)		<u>22,5</u>	<u>24,4</u>	—	<u>23,4</u>
(3)		<u>18,2</u>	<u>17,1</u>	<u>16,9</u>	<u>17,4</u>
1 Fl. (1)		<u>65,1</u>	<u>68,1</u>	<u>69,3</u>	<u>67,5</u> red. = <u>49,6</u>
4 Fl. (1)		<u>35,2</u>	red. = <u>51,0</u> .		

Der Widerstand erreicht wiederum seinen Grenzwert, weshalb  $z$  nicht berechnet werden kann.

Um diese Grenzwerte zu übersehen, füge ich einige Versuche bei, in denen das Eisendrahtbündel aus den Spiralen entfernt war; es zeigte sich dabei, daß der Widerstand von Spirale I und von Spirale II innerhalb der Beobachtungsfehler unverändert bleibt, mochte die andere Spirale offen oder durch einen beliebigen Bügel aus Kupferdraht geschlossen seyn.

Widerstand der Spiralen ohne Eisendrahtbündel im  
Schlb. (1):

2 Fl. $D =$	<u>32</u>	<u>40</u>	1 Fl. $D =$	<u>32</u>	<u>40</u>	<u>48</u>
Spir. II. $w =$	<u>13,1</u>	<u>14,3</u>		<u>16,2</u>	<u>16,4</u>	<u>19,0</u>
Spir. I	<u>22,3</u>	<u>24,1</u>		<u>28,7</u>	<u>31,5</u>	<u>33,9</u>
I II entg.	<u>24,0</u>	<u>25,8</u>		<u>32,3</u>	<u>38,5</u>	<u>43,6</u>
I II gl.	<u>39,7</u>	<u>41,0</u>		<u>54,2</u>	<u>60,7</u>	<u>75,2</u>

Es tritt hier ein mit  $D$  steigender Widerstand ein, worauf ich früher, Pogg. Ann. Bd. 127 S. 443, noch nicht geachtet hatte.

Ich schliesse hieran noch die Beobachtungen über den Widerstand von  $(M + N)$  und den beiden hinter einander folgenden Rollen, welche zu Schlb. (3) gedient hatten.

## Widerstand von Schl. (3):

1 Fl. $D =$	32	40	48	2 Fl. $D =$	24	32	40	48
$w =$	129,2	141,7	159,2	$w =$	101,6	101,5	106,2	119,0
4 Fl. $D =$	24	28	32					
$w =$	73,6	*72,7	*71,3					

Die Zahlen geben die Mittelwerthe aus zwei Reihen, nur die mit \* versehenen sind nicht repetirt worden. Es war mir auffallend, daß diese Reihen nicht dieselbe Uebereinstimmung wie sonst zeigten, was wohl seinen Grund darin haben mochte, daß der Funke meist einen dumpfen Ton gab, der auf besondere Störungen schließen läßt. Sollten die Reihen über den Nebenstrom noch einmal angestellt werden, so dürfte es rathsam seyn, Rollen von dem Schließungsbogen auszuschließen und nur frei gewickelte Spiralen, wie  $(M + N)$ , anzuwenden. Die Abhängigkeit des Widerstands von  $D$  würde sich dann auch noch sicherer feststellen lassen.

Endlich habe ich drittens die Widerstände bestimmt, die der Strom unter Einfluß des Eisendrahtbündels beim Durchgang durch eine Spirale oder durch beide hinter einander in gleicher Richtung erleidet. Hierbei wurde ich auf Einwirkungen aufmerksam, die in ziemlich bedeutendem Maße die Resultate ändern, je nachdem der Strom nach mehrmaligen, schon vorangegangenen Entladungen in derselben oder in der entgegengesetzten Richtung durch die Spirale verläuft. Um übereinstimmende Zahlen zu erhalten, wurde daher nach jeder Aenderung der Batterie oder ihrer Ladung erst die zweite Spirale mit 0<sup>m</sup>,65 Kupferdraht geschlossen, und die Batterie zur Zerstörung des im Eisendrahtbündel bleibenden Magnetismus 3mal entladen, dann der Bügel entfernt und wieder wenigstens 3mal entladen, ehe die Beobachtungen begonnen wurden, die den Widerstand bei einem solchen magnetischen Zustand des Eisendrahtbündels angeben sollten, wie er sich in jedem Fall durch die Entladungen gestaltet. Derselbe Zustand war



auch in den Versuchen über die Nebenströme und über die bereits angegebenen Widerstände jedesmal hergestellt worden.

Die beiden zunächst folgenden Reihen sollen zuvörderst die Einwirkungen zeigen, die bei einem andern magnetischen Zustand des Eisendrahtbündels auftreten. Es wurde, als Spirale II bei offener Spirale I in dem Schlb. (1) war und die Batterie aus 2 Fl. bestand, erst dreimal entladen, dann der Strom in entgegengesetzter Richtung einmal durch die Spirale geleitet, dann einmal wieder in der ursprünglichen Richtung und dabei  $\vartheta$  gl. beobachtet, dann wieder einmal in entgegengesetzter Richtung und  $\vartheta$  entg. notirt; so wurde abgewechselt, bis von jeder Richtung vier Werthe vorlagen, aus denen die folgenden Mittelwerthe entnommen wurden.

$D =$	32	40	48			
$\vartheta =$ entg.	3,22	gl. 2,95	entg. 5,42	gl. 5,10	entg. 8,24	gl. 7,82
$w =$	655	730	598	635	549	587
	<u>692</u>		<u>616</u>		<u>568</u>	

Die ersten dreimaligen Entladungen blieben nicht ohne Nachwirkung, weshalb der Widerstand bei gleicher Richtung etwas gröfser ausfiel, als bei entgegengesetzter. In den Mittelwerthen aus beiden erkennt man eine entschiedene Abnahme bei wachsendem  $D$ , also einen Widerstand, der andern Gesetzen folgt, als der vorher untersuchte; man reducirt die Zahlen unter  $D = 40$  und  $= 48$  auf die unter  $D = 32$ , wenn man sie mit der Quadratwurzel aus  $\frac{40}{32}$  und  $\frac{48}{32}$ , also mit  $\sqrt{1,25} = 1,118$  und  $\sqrt{1,50} = 1,225$  multiplicirt. Man erhält:

$D =$	32	40	48	Mittel.
$w =$	692	616 red. 689	568 red. 696	692

In der folgenden Reihe wurde dieselbe Batterie erst dreimal, dann ohne Unterbrechung bei verändertem  $D$  weiter entladen und  $\vartheta$  beobachtet.

$D =$	32	40	48	40	32
$\vartheta =$	2,70	4,50	6,70	4,32	2,50
$w =$	800	725	683	764	864

Die fortwährende Entladung der Batterie, während  $D$  von 32 auf 48 stieg und wieder auf 32 zurückging, steigerte nach Pogg. Ann. Bd. 126, S. 249 und 250 den bleibenden Magnetismus im Eisendrahtbündel und machte den Widerstand gröfser. Bleibender Magnetismus nach der Richtung, wie ihn der Strom erregt, vermehrt den Widerstand, entgegengesetzter vermindert ihn.

Es wäre wohl wünschenswerth, die Widerstände so zu bestimmen, daß das Eisendrahtbündel ganz frei von bleibendem Magnetismus wäre; man müßte ihn also vor jeder Beobachtung dadurch zerstören, daß man bei Sp. I im Hauptdraht Sp. II durch 0<sup>m</sup>,65 schlösse, bei Sp. II den Strom auch durch Sp. I in entgegengesetzter Richtung führte, und die Batterie etwa dreimal entlüde. Ich würde diesen umständlichen Weg eingeschlagen haben, wenn nicht die Beobachtungen in zu ungleichen Intervallen auf einander gefolgt und dadurch die Werthe  $\vartheta$  ungenau geworden wären, denn ein gröfseres Intervall macht  $\vartheta$  leicht gröfser, wahrscheinlich weil die Kugeln am Funkenmesser sich mehr abkühlen und die Elektrizität etwas schwieriger überspringen lassen. Es ist ja bekannt, daß, wenn eine Batterie sich über zwei Funkenmesser mit Kugeln in gleicher Entfernung entladen kann, die Funken hinter einander nur über einen gehen, bisweilen abwechseln, dann aber längere Zeit wieder über den anderen schlagen. Ich bestimmte daher, wie schon vorher angegeben ist, den Widerstand in einem solchen magnetischen Zustand des Eisens, wie er durch die Entladungen selbst hergestellt wird; nach jeder Aenderung im Schließungsbogen oder in der Ladung der Batterie zerstörte ich erst den vorhandenen Magnetismus und stellte den neuen Zustand durch etwa drei Entladungen her. Die so ausgeführten Beobachtungen an Therm. V waren:

Hptdr. 3<sup>m</sup>,8 + II. Schlb. (1).

2 Fl.	$D = 32$	40	48	Mittel.
	$w = 811$	734 red.	821 672 red.	822 818
4 Fl.	517,5	459,5 „	514,9 408,9 „	500,8 511

Mit Schlb. (3) gaben 4 Fl.  $D = 40$ ,  $w = 377,8$  red. 422,4, einen 1,22 mal kleineren Werth, dagegen mit Schlb. (1) und einem Zusatz an Platindraht von einem Widerstand 100  $w = 465,3$  und von einem Widerstand 200  $w = 468,2$ , denselben Werth wie vorher, da nach Pogg. Annal. Bd. 126, S. 250 Widerstand im Schliessungsbogen den bleibenden Magnetismus etwas vergrößert. Reducirt man  $w = 511$  durch Multiplication mit der Quadratwurzel aus der Capacität oder mit 1,445 auf 2 Fl., so erhält man  $w = 738$ , einen zu kleinen Werth, der wohl kaum aus dem schwächern bleibenden Magnetismus erklärt werden darf. — Von dem beobachteten Widerstande muß nach Pogg. Ann. Bd. 127, S. 450 der galvanische Widerstand der Spirale abgezogen werden, doch ist die Correction bei den großen Zahlen zu geringfügig.

Die soeben mitgetheilten Resultate haben in doppelter Beziehung eine große Bedeutung. Sie lehren erstens, daß der hier untersuchte Widerstand von dem vorher bestimmten, wo die zweite Spirale geschlossen ist, oder der Strom durch beide Spiralen hinter einander in entgegengesetzter Richtung geht, in seinen Gesetzen durchaus verschieden ist. Während der letztere zur Oscillationsdauer der Batterie, also zur Quadratwurzel aus der Capacität der Batterie und aus der Länge ihres Schliessungsbogens umgekehrt proportional und unabhängig von der Stärke der Ladung oder von  $D$  ist, nimmt der jetzt untersuchte Widerstand mit der Quadratwurzel aus  $D$  ab, ist nicht genau der Quadratwurzel aus der Capacität umgekehrt proportional, und wird durch die Länge des Schliessungsbogens nur wenig gemindert. Die Resultate beweisen zweitens für die Theorie, daß man die Gesetze des galvanischen Stroms, namentlich die Magneto-Induction nicht in An-

wendung bringen kann. Mit der durch das Eisendrahtbündel gesteigerten Induction würde man den Widerstand in Verbindung bringen müssen, und hätte dann gegen die Beobachtung stärkern Widerstand zu erwarten, wenn das Eisen vorher in entgegengesetzter Richtung magnetisirt ist.

Wegen der Wichtigkeit der Resultate stellte ich noch einige Repetitionen an. 4 Fl.  $D = 40$  Schlb. (1) gaben bei je nach einer Beobachtung gewechselter Stromrichtung in Sp. II entg. 405,5 gl. 414,0 im Mittel  $w = 409,7$  und 2 Fl.  $D = 48$  nach der gewöhnlichen Beobachtungsweise in Schlb. (1)  $w = 675,0$ , in (2)  $w = 609,5$  (1,11 mal kleiner), in (3)  $w = 553,5$  (1,22 mal kleiner). Die obigen Resultate werden vollkommen bestätigt.

Hptdr. 3<sup>m</sup>,8 + I.

2 Fl.	$D = 32$	40	48	Mittel.
	$w = 890$	786 red.	879 736 red.	901 890
4 Fl.	$w = 562$	500 „	559 455 „	558 560

Auch hier ist  $560 \times 1,445 = 809$  gegen 890 zu klein.

Hptdr. 3<sup>m</sup>,8 + I II gl.

4 Fl.	$D = 32$	40	48	Mittel.
	$w = 1068$	982 red.	1098 885 red.	1084 1083
2 Fl.	$D = 48$	$w = 1641$		

Zur ersten Reihe erhält man aus den mit Sp. II und mit Sp. I beobachteten Werthen  $511 + 600 = 1071$ , zur zweiten  $672 + 736 = 1408$ . Eine Steigerung des Widerstands wegen des vermehrten bleibenden Magnetismus war zu erwarten, doch ist die Differenz in der zweiten Reihe sehr bedeutend; vielleicht liegt der Grund darin, daß die zur Bestimmung angewandten Platindrähte nur einen Widerstand = 600 700 800 900 hatten, woraus freilich übereinstimmend  $w = 1640$  1632 1650 folgte, doch könnte auch das Thermometer den beobachteten Werth  $\vartheta = 2,85$  etwas zu klein angegeben haben.

Der Einfluß des bleibenden Magnetismus oder überhaupt des magnetischen Zustandes des Eisendrahtbündels auf den Widerstand regt die Frage an, ob auch in den

früheren Beobachtungen bei geschlossener zweiter Spirale ein ähnlicher Einfluß stattfindet. Wäre dies der Fall, so müßte in den Zahlen, aus denen die Gesetze abgeleitet wurden, noch vorher eine Correction angebracht werden, auf die ich oben verwiesen habe. Schwierig wird es nur seyn, endgültig festzustellen, welchen magnetischen Zustand man als den normalen anzusehen habe.

Bei den Nebenströmen, deren Gesetze sich noch nicht klar genug aus den Beobachtungen ableiten ließen, wird eine erneuerte Untersuchung diesen Umstand beachtend näher zu bestimmen haben, wie weit dadurch die Werthe von  $K$  afficirt werden. Auch dürfte noch ein anderer Punkt zu erörtern seyn, ob nicht durch den Widerstand, den der Strom durch das Eisendrahtbündel erleidet, die inducirende Kraft der Spiralen überhaupt geschwächt wird, so daß man größere Werthe von  $K$  erhalten würde, wenn dieser Widerstand gar nicht hervorträte. Ich stieß auf dieses Bedenken, als ich in den Reihen Schl. (1) und (2), wo Sp. I auf II inducirt, aus den drei ersten Beobachtungen und aus den vier letzten, dann aus den vier ersten und den drei letzten  $K$  und die äquivalente Länge von II berechnete, also die Beobachtungen bei geringerem und bei größerem Widerstand von einander trennte. Die Rechnung gab aus den ersten Beobachtungen merklich größere Werthe von  $K$  und II als aus den andern.

Aus d. 3 ersten,      d. 4 letzten, |      d. 4 ersten,      d. 3 letzten.

Schl. (1):

$D$	$\Pi$	$K$	$\Pi$	$K$	$\Pi$	$K$	$\Pi$	$K$
32	78,8	84,0	64,0	70,8	78,1	83,3	64,6	70,9
40	76,8	80,0	56,3	62,6	78,5	82,8	56,3	62,6
48	69,3	73,1	50,4	55,0	67,0	70,7	50,6	56,0

Schl. (2):

32	140,1	149,0	107,1	117,1	145,6	154,8	106,5	116,7
40	144,5	151,8	92,9	104,3	150,6	158,2	88,7	99,3
48	143,1	149,3	89,3	97,4	136,2	142,2	85,1	94,5



Für ein größeres  $K$  bei kleinerem Widerstand in den Spiralen spricht noch die Sitzungsber. d. W. Acad. Bd. 48 beobachtete äquivalente Länge von I (II Bügel  $16^m,5$ )  $= 25^m$  etwa, denn die fort aus allen 7 Beobachtungen berechneten Zahlen geben nur 21 bis  $22^m$ ; ebenso für ein kleineres  $K$  bei großem Widerstand die Pogg. Ann. Bd. 133 S. 657 beobachtete äquivalente Länge von II, I offen, etwa  $= 51^m$ .

Ich gehe zum Schluß zu der eigentlichen Aufgabe dieser Abhandlung über, zu dem Nachweise, daß der Nebenstrom dem Hauptstrom gleichartig ist und in entgegengesetzter Richtung durch den parallelen Draht fließt. Man hat nur die drei Reihen S. 612 mit einander zu vergleichen, um sich von der Richtigkeit dieser Behauptung sogleich zu überzeugen. In Sp. I II entg. geht der Hauptstrom erst durch Sp. I, dann in entgegengesetzter Richtung durch Sp. II, und findet einen im Ganzen geringen, schon an den Gränzwertb streifenden Widerstand; dieser Widerstand ist dadurch scharf ausgeprägt, daß er von  $D$  unabhängig ist und mit längerem Schließungsbogen schnell abnimmt. Geht der Hauptstrom durch Sp. I und ist Sp. II durch den Bügel  $0^m,65$  geschlossen, so erreicht der Nebenstrom eine Stärke  $n$  größer als 1, d. h. größer als der Hauptstrom; der Widerstand ist noch geringer als vorher, aber ebenso bestimmt dadurch charakterisirt, daß er von  $D$  unabhängig mit längerem Schließungsbogen bedeutend abnimmt. Geht endlich der Hauptstrom durch Sp. II, während Sp. I durch  $0^m,65$  geschlossen ist, so hat der Nebenstrom im Schlb. (1) eine Stärke etwa  $= 0,83$  bis  $0,81$ ; der Widerstand wird etwas größer, hat aber dieselbe vorher genannte Eigenthümlichkeit. Diese Widerstände können in der bezeichneten Weise nicht anders hervortreten, als wenn man dem Nebenstrom die Gleichartigkeit mit dem Hauptstrom und die entgegengesetzte Richtung beilegt; jede andere Annahme würde auf einen Widerstand führen, der mehr oder weniger auf jenen zurückkommt, der beim

Durchgang des Stroms durch eine Spirale (die andere offen) beobachtet wurde und anderen Gesetzen folgt.

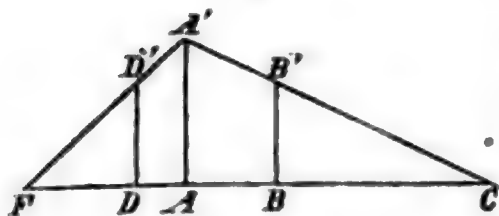
Meiningen, im December 1873.

#### IV. Geometrische Lösung einiger elektrischen Probleme; von Prof. E. Pickering.

Die Methode besteht darin, durch horizontale Abscissen die elektrischen Widerstände und durch Ordinaten die Potentiale der verschiedenen Theile einer elektrischen Kette vorzustellen. So in Fig. 1, wenn man die Linien links von  $AA'$  vernachlässigt, bezeichnet  $AC$  den Gesamtwiderstand der Kette, und  $AA'$  das Potential der Batterie. Wenn dann der eine Pol mit  $A$  verbunden wird und der andere mit dem Grund bei  $C$ , wird das Potential irgend eines Punktes  $B$  gefunden, indem man die gerade Linie  $A'C$  zieht und das Perpendikel  $BB'$  errichtet.

*Wheatstone's Brücke.* — Vier Widerstände  $M, N, O, P$  sind, End an End, mit einander verbunden, und zwei gegenüberstehende Verbindungen sind verknüpft mit der Batterie, die beiden anderen mit einem Galvanometer. Die Nadel des letzteren wird nicht abgelenkt, wenn  $M:N =$

Fig. 1.

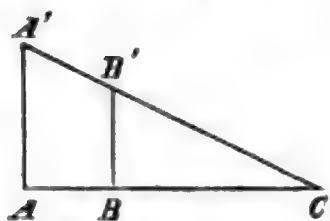


$P:O$ . Um dies zu beweisen, sey in Fig. 1  $AB = M$ ,  $BC = N$ ,  $ED = O$  und  $DA = P$ . Die Batterie sey in  $A$  verknüpft; man errichte das Perpendikel  $AA'$  gleich ihrem Potential und ziehe die Linien  $AC$  und  $AE$ . Ziehe auch die Linien  $BB'$  und  $DD'$ . Sie werden die Potentiale an den Enden des Galvanometers repräsentiren, und werden gleich seyn, wenn kein Strom durchgeht. Allein  $AA':BB' = M+N:N$  und

$AA' : DD' = P + O : O$ , und wenn  $BB' = DD'$ ,  $M + N : N = P + O : O$ , folglich  $M : N = P : O$ .

*Poggendorff's Methode, Potentiale zu messen.* — Sey  $E'$  das Potential der zu untersuchenden Batterie, und  $E$  das derjenigen, welche zum Vergleich dient und als Normalmaafs angesehen wird. Das Galvanometer wird mit der letzteren Batterie verbunden, und, zur Schwächung des Stroms, ein Widerstand eingeschaltet. Nun verbindet man die beiden Enden der anderen Batterie mit dem Galvanometer, so daß ein Strom in umgekehrter Richtung hindurch

Fig. 2.



geht und verändert den eingeschalteten Widerstand bis die Nadel auf Null zurückkommt. Man nenne  $G$  den Widerstand des Galvanometers und  $R$  den der Normalbatterie. Dann wird Gleichgewicht da seyn, wenn  $E : E' = G + R : G$ . Um dieß zu beweisen sey  $AA' = E$ ,  $AB = R$  und  $BC = G$ . Sey  $DD'$  auch  $= E'$ . Zum Gleichgewicht muß  $DD'$  und entgegengesetzt  $BB'$  seyn. Allein  $AA' : BB' = AC : BC$  oder  $E : E' = G + R : G$ .

(Aus d. Journ. of the Franklin Institute vom Hrn. Verf. übersandt.)

## V. Untersuchungen über die Volumconstitution der festen Körper von H. Schröder.

### Allgemeine Resultate.

237. Die Untersuchungsmethode, welche ich im Vor-  
ausgehenden (namentlich 208 bis 213) begründet habe, hat  
mich in ihrer Anwendung auf alle gut bestimmten Körper-  
gruppen und insbesondere auf die wichtigsten Mineralien  
(Jahrb. d. Mineral. 1873 und 1874) nunmehr zu dem sehr  
bemerkenswerthen allgemeinen Resultate geführt, daß die  
*Volume der Componenten und resp. der Elemente einer Ver-  
bindung stets in einfachen Verhältnissen stehen.*

Die Volume der Körper, in vergleichbaren Zuständen gemessen, lassen sich alle *auf ein gemeinsames Maass zurückführen*, von welchem sie sich als *vielfache Werthe mit ganzen Zahlen* erweisen.

238. Es war natürlich angezeigt, eine *Hypothese* zu entwerfen, welche diese merkwürdige Thatsache als die Folge einer *allgemeineren natürlichen Ursache* zu erkennen erlaubt. Läßt sie sich durchführen, und in Folge dessen als *Theorie* aufstellen, und ich denke, daß mir dieß gelingen soll, so wird dieselbe für unsere Auffassung der chemischen Verbindungen von großer Tragweite seyn.

Ich will den Fundamentalsatz derselben hier vorläufig aussprechen, eine nähere Begründung vorbehaltend. Er lautet: *Die Körper verbinden sich nur nach vielfachen Werthen mit ganzen Zahlen von gleichen Volumen.*

Er steht in unmittelbarem Zusammenhange mit dem *Summationsgesetz* und dem *Condensationsgesetz* (204).

Nur nach und nach und mit Zuhülfenahme einer großen Fülle von Thatsachen wird sich diese *Theorie*, oder wenn man es lieber so nennen will, diese Hypothese, begründen lassen. Ich wiederhole, was ich schon (204) gesagt habe: Es handelt sich bei diesen Untersuchungen stets darum, solche *Festsetzungen* zu treffen, welche den erfahrungsmäßig zwischen den Volumen zu Tage tretenden Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten den *einfachsten*, und auf alle analogen Fälle anwendbaren Ausdruck verleihen. Der Natur der Sache nach müssen einzelne Annahmen von vorn herein innerhalb gewisser Grenzen noch als *willkürlich* erscheinen. Sie verlieren diesen Charakter der Willkühr und nehmen den der *Nothwendigkeit* an, wenn sie der Forderung der *Durchführbarkeit* im Einklang mit der Erfahrung Genüge leisten.

Eben aus dieser Ursache kann ich an dieser Stelle auf die Begründung meiner Theorie noch nicht näher eingehen, weil ich vorerst die lange Reihe von *Thatsachen* feststellen muß, aus welchen die *Durchführbarkeit* derselben ersichtlich werden kann.

239. Nur *eine* vorläufige Bemerkung glaube ich mir schon hier nicht versagen zu dürfen:

Ist eine Verbindungsgruppe hinreichend untersucht, so daß die Volume ihrer Componenten und respective ihrer Elemente mit Sicherheit ermittelt sind, so führt die erwähnte Theorie zur Bestimmung des *Molecüls* der Körper, d. h. der Anzahl von *Atomen*, welche in einem *Molecül* enthalten sind.

So ergibt sich mir z. B.  $\text{Si}_2\text{O}_4$  als Molecül des Quarzes und der Kieselsäure, wie sie im Augit, in der Hornblende, im Chrysolith, im Granat, im Feldspath, im Diathen und einigen anderen Verbindungen enthalten ist. Es ergibt sich das Molecül des Periklases als  $\text{Mg}_4\text{O}_4$ ; das Molecül des Magneteisens als  $\text{Fe}_6\text{O}_8$ ; des Thonerdespinells als  $\text{Mg}_4\text{O}_4, \text{Al}_8\text{O}_{12}$ . Es ergibt sich, daß *vier* Atome  $\text{SO}_3$  zu einem Molecül fester Schwefelsäure in den Sulfaten verbunden sind usw.

Nur nach und nach kann ich mich jedoch dem Ziele nähern, dieß und Analoges unzweifelhaft festzustellen. Zunächst muß es namentlich meine Aufgabe seyn, durch eine reichliche Fülle von Thatsachen den Satz außer Zweifel zu stellen, *daß die Volume der Componenten jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen.*

Es wird sich dabei an jeder Stelle Gelegenheit bieten, auf andere damit in Zusammenhang stehende Beziehungen, so wie auf manche noch der Zukunft zur Lösung vorbehaltene Schwierigkeiten hinzuweisen.

#### Ableitung der Componentenvolume.

##### I. Periklas und Nickelmonoxyd.

240. In dem Jubelbande dieser Annalen p. 454 habe ich schon darauf aufmerksam gemacht, daß zweierlei Auffassungen für die Volumconstitution des *Periklases* =  $\text{MgO}$  und des *Nickelmonoxyds* =  $\text{NiO}$  vom Volum 10,9 bis 11,2 (229) nahe liegen. Weil Metallvolum Nickel =  $\frac{1}{2}$  Metallvolum Magnesium, so ist nach Regel IV (208) das Nickel mit seinem metallischen, das Magnesium mit seinem halben metallischen Volum in diesen Oxyden zu erwarten. Dieß



ist die *erste* Auffassung. Wendet man sie, wie ich es lange glaubte thun zu müssen, *stricte* an, so ergibt sich, weil  $\frac{1}{2}$  Volum Magnesium = 6,9 ist (117), für O das Volum 4,0 bis 4,3, und diese Auffassung erweist sich, obwohl ihre Anwendung auf andere Gruppen mir manche nützliche Winke gegeben hat, doch nicht als durchführbar. Man kann auch, wie ich l. c. gezeigt habe, für den Sauerstoff das Volum annehmen, welches sich für denselben z. B. aus dem Bleioxyd und einer Reihe anderer Oxyde ergibt, also  $O = 5,3$  bis  $5,6$ ; dann hätten im Periklas und Nickelmonoxyd die Metalle Nickel und Magnesium und der Sauerstoff *gleiche* Volume. Aber auch diese zweite Auffassung ist, wie ich mich durch eine große Reihe von Untersuchungen überzeugt habe, ebensowenig durchführbar, als die analoge dort für den Quarz angegebene. Dagegen erweist sich die *erste* Auffassung als anwendbar auf eine sehr große Reihe der bestbestimmten Körpergruppen, wenn sie auf Grund des Satzes, daß die Volume der Componenten in einfachen Verhältnissen stehen, nur unbedeutend *modificirt* wird.

Wird in  $RO = 11,2$  für R das Volum 6,7 statt 6,9 angenommen, und folglich für O das Volum 4,5, so stehen die Volume von R und O in diesen Oxyden in einfachen Verhältnissen, und zwar im Verhältniß der Zahlen 3 : 2; und diese Auffassung läßt nun in einer großen Reihe von That-sachen einen gesetzmäßigen Zusammenhang erkennen, für welche ein solcher bisher nicht wahrgenommen wurde.

## II. Magneteisen.

241. In dem Jubelbande dieser Annalen habe ich nachgewiesen, daß das *Magneteisen* =  $Fe_2 O_4$  vom Volum 44,8 zu betrachten ist als enthaltend 2 Atome  $FeO$  vom Volum 11,2 des Periklases, und  $FeO_2$ , das Eisendioxyd, vom Volum 22,4, d. i. nahe vom Volum des Quarzes. Nun ist sofort nach dem Vorausgehenden ersichtlich, daß das Magneteisen analog dem Periklas im *Eisenmonoxyd* das *Eisen* mit dem Volum 6,7 enthält; das *Eisendioxyd* aber enthält

das *Eisen* mit dem doppelten Volum = 13,4. Der Sauerstoff O hat im Magneteisen das Volum 4,5, wie im Periklas.

Es ist daher in  $\text{Fe}_2 \text{O}_2 = 22,4$

$$\text{O}_2 = \frac{9,0}{2} = 2 \times 4,5$$

$2 \text{ Fe} = 13,4$  also  $\text{Fe} = \frac{1}{2} \text{ Vol. Magnesiummetall}$

und ebenso im Eisendioxyd =  $\text{Fe O}_2 = 22,4$

$$\text{ist } \text{O}_2 = \frac{9,0}{2} = 2 \times 4,5$$

und  $\text{Fe} = 13,4$  also = Vol. Magnesiummetall.

Im regulären Monoxyd, im Dioxyd und Sesquioxyd des Eisens ist stets das Sauerstoffvolum 4,5 mit einem  $\frac{2}{3}$  mal so grossen Metallvolum = 6,7 verbunden, wie im Periklas (Jubelband p. 458).

### III. Der Quarz.

242. Im Jahrb. f. Mineralogie 1874 p. 4. habe ich nachgewiesen, daß das Eisendioxyd =  $\text{Fe O}_2$  vielfach, z. B. im Granat, die nämliche Rolle spielt, wie die Kieselsäure  $\text{Si O}_2$ , und mit ihr nahe von gleichem Volum ist.

In der That muß auch der *Quarz* =  $\text{Si O}_2$  vom Volum 22,6 (236) aufgefasst werden als enthaltend den Sauerstoff nahe mit dem gleichen Volum, mit welchem er sich in den genannten regulären Oxyden findet. Ist in

$$\text{Si O}_2 = 22,6$$

$$\text{O}_2 = \frac{9,0}{2} = 2 \times 4,5,$$

so ist  $\text{Si} = 13,6$ .

Das Volum des metallischen Siliciums ist 11,2 bis 11,3 (236). Das Volum 13,6 des Siliciums im Quarz verhält sich hiernach zu dem Volum des metallischen Siliciums wie 6 : 5. ;

Diese Auffassung für die Volumconstitution der Kieselsäure ist einerseits durch ihren Isosterismus mit  $\text{Fe O}_2$  im Granat, andererseits dadurch nahe gelegt, daß in einer Reihe von Silicaten z. B. dem Olivin, die Kieselsäure nahe vom Volum des Quarzes mit der Magnesia nahe vom Volum des Periklases isomorph zusammenkrystallisirt.

Aus den von mir im Jahrbuch der Mineralogie für 1873 und 1874 bereits mitgetheilten Thatsachen geht hervor, daß die Kieselsäure im Augit, in der Hornblende, im Chrysolith, im Granat, im Feldspath und im Disthen mit der nämlichen Volumconstitution, wie im Quarz, enthalten ist.

Auf Grund dieser Auffassung erklärt sich die Volumconstitution der regulären Oxyde von der Formel  $R O$  und  $R_2 O_3$ , der Spinellgruppe, des Quarzes und der ganzen Reihe der genannten Silicate mit dem *nämlichen Volum des Sauerstoffs*  $O = 4,4$  bis  $4,5$ .

#### Volumconstitution und Volummaafs.

243. Nach vorstehender Auffassung geht die *Kieselsäure* mit der nämlichen *Volumconstitution*, d. h. mit der *nämlichen relativen Condensation* ihrer *Elemente*, also mit dem *nämlichen Verhältniß* ihrer *Componentenvolume* in sehr verschiedene *Krystallformen* ein: in die rhombische des Enstatits und des Chrysoliths, in die monokline des Wollastonits, des Augits und der Hornblende, in die reguläre des Granats, in die monokline und triklone des Feldspaths, und sie ist hexagonal als Quarz.

Ihre Volume in diesen verschiedenen Krystallisationszuständen sind nicht in *voller Strenge gleich*. Während sie als Quarz das Volum 22,6 hat, scheint ihr im Wollastonit das Volum 22,5, im Granat das Volum 22,3, im Chrysolith das Volum 22,0 zuzukommen; doch sind die Beobachtungen noch nicht exact genug, um diese Unterschiede scharf festzustellen. Ganz analog hat die Magnesia als Periclas für sich das Volum 11,0; im Chrysolith scheint sie mit dem gleichen Volum enthalten; im Spinell kommt ihr das Volum 11,2 bis 11,3 zu.

244. Daß die Körper mit der nämlichen *Volumconstitution*, d. h. mit der nämlichen *relativen Condensation* ihrer *Elemente* in verschiedenen Formen krystallisiren können, dafür spricht eine Reihe *directer* Thatsachen.

Ich führe beispielsweise an:

a.	{	der reguläre Eisenkies = $\text{Fe S}_2$ hat das Volum . . . . .	23,9
		der rhombische Markasit = $\text{Fe S}_2$ hat das Volum . . . . .	24,7
b.	{	der reguläre Silberglanz = $\text{Ag}_2 \text{S}$ hat das Volum . . . . .	34,0
		der rhombische Acanthit = $\text{Ag}_2 \text{S}$ hat das Volum . . . . .	34,4
c.	{	die reguläre Zinkblende = $\text{Zn S}$ hat das Volum . . . . .	23,9
		der hexagonale Würtzit = $\text{Zn S}$ hat das Volum . . . . .	24,4
d.	{	das quadratische Quecksilberjodid = $\text{Hg J}_2$ hat das Volum . .	72,5
		das rhombische Quecksilberjodid = $\text{Hg J}_2$ hat das Volum . .	73,9

Die Volumconstitution ist offenbar für jedes der genannten Paare in beiderlei Krystallformen die *nämliche*; das *Verhältniß* der Volume der Componenten ist in beiden Krystallformen das gleiche; nur das *Volummaafs* ist mit der Krystallform und der damit zusammenhängenden Cohäsion in engen Grenzen veränderlich. In den vorliegenden Beispielen ist in der *regulären* und *quadratischen* Form das *Volummaafs* ein *kleineres*, als in der *rhombischen* und *hexagonalen*, worauf schon Tschermak aufmerksam gemacht hat.

245. Für die *relative Gröfse* des *Volummaafses* werden sich nach und nach *Gesetzmäßigkeiten* herausstellen; so scheint dasselbe z. B. bei den unschmelzbarsten Oxyden in der Regel ein *kleines* zu seyn; doch sind meistens die Beobachtungen noch nicht genau genug, um diese Gröfse überall mit voller Sicherheit zu ermitteln.

Eine Thatsache jedoch tritt völlig unzweifelhaft schon jetzt überall zu Tage: Für die Reihe der isomorphen Glieder einer Gruppe ist das *Volummaafs* stets ein *constantes* oder doch nur in den *engsten* Grenzen veränderliches. Das *Volummaafs* zeigt sich also mehr von der *Krystallform* und der mit ihr zusammen bestehenden *Cohäsion*, als von der besonderen *Substanz* abhängig. Diese letzterwähnte Thatsache, welche sich ausnahmslos bestätigt, und den schon 1859 von mir in diesen Annalen nachgewiesenen *Parallelsterismus isomorpher Paare* zur Folge hat, diese letztere Thatsache ist es vorzugsweise, welche einerseits möglich macht, die *Componentenvolume* zu erkennen, an-

dererseits aber durch ihre *Allgemeinheit* außer Zweifel stellt, daß die erwähnte Auffassung der Volume einer *naturgesetzmäßigen* Beziehung derselben den angemessenen Ausdruck verleiht.

Isosterismus der Blei- und Strontium-Verbindungen.

246. Ehe ich mich zur Aufsuchung der Componenten-volume der rhombischen Spathen wende, muß ich zunächst den Isosterismus einiger Blei- und Strontiumverbindungen näher besprechen. Um die Frage dieses Isosterismus, welcher aus den bisher vorliegenden Beobachtungen nicht mit genügender Sicherheit hervorging zu entscheiden, habe ich einige sorgfältige Beobachtungen ausgeführt. Ich füge zugleich die älteren Beobachtungen bei.

*Strontianit* =  $\text{SrCO}_3$ ;  $m = 147,6$ . rhombisch.

$S = 3,605$  Mohs;  $v = 40,9$ . nat.

$S = 3,613$  von der Mark;  $v = 40,8$ . nat.

$S = 3,625$  Karsten;  $v = 40,7$ . gefällt.

$S = 3,620$  Schröder;  $v = 40,8$ . „

*Weißbleierz* =  $\text{PbCO}_3$ ;  $m = 267$ . rhombisch.

$S = 6,465$  Mohs;  $v = 41,3$ . nat.

$S = 6,60$  Smith;  $v = 40,5$  rein durchs. Krystall von  
der Wheatleygrube.

$S = 6,510$  Schröder;  $v = 41,0$  rein durchs. Krystall  
von Ems.

$S = 6,517$  Schröder;  $v = 41,0$  nahe reine Krystalle  
von Braubach.

$S = 6,428$  Karsten;  $v = 41,5$ . gefällt.

An reinen durchsichtigen Krystallen von der Wheatleygrube erhielt Smith, und an solchen von Ems und von Braubach erhielt ich ein Volum, welches mit demjenigen des Strontianits = 40,8 als gleich erachtet werden kann.

*Coelestin* =  $\text{SrSO}_4$ ;  $m = 183,6$ . rhombisch.

$S = 3,86$  Mohs;  $v = 47,6$ . nat.

$S = 3,953$  Breithaupt;  $v = 46,4$ . nat. v. Tharand.

$S = 3,962$  Kopp;  $v = 46,3$ . nat. v. Dornburg b. Jena.

$S = 3,927$  Manrofs;  $v = 46,7$ . an künstlich darge-  
stellten Krystallen.



$S = 3,949$  Schröder;  $v = 46,5$ . ein Krystall von  
Rocalmuto, Sicilien.

$S = 3,959$  Bendant;  $v = 46,4$ .

$S = 3,96$  Hunt;  $v = 46,3$  von Kingston.

*Anglesit* =  $\text{PbSO}_4$ ;  $m = 303$ . rhombisch.

$S = 6,298$  Mohs;  $v = 48,1$ .

$S = 6,35$  Smith;  $v = 47,7$  an reinen durchsichtigen  
Krystallen. Phenixville.

$S = 6,386$  Breithaupt,  $v = 47,4$  monoklin, von  
Monteponi, Sardinien (Breithaupt's Sardinian).

$S = 6,329$  Schröder;  $v = 47,9$  von Müsen.

Für *gefällten* schwefelsauren Strontian erhielten:

$S = 3,588$  Karsten;  $v = 51,2$ .

$S = 3,770$  Filhol;  $v = 48,7$ .

Für *gefälltes* schwefelsaures Bleioxyd:

$S = 3,707$  Schröder;  $v = 49,5$ .

$S = 6,169$  Karsten;  $v = 49,1$ .

$S = 6,300$  Filhol;  $v = 48,1$ .

$S = 6,212$  Schröder;  $v = 48,8$ .

Aus welchem Grunde für den Coelestin häufig ein etwas kleineres Volum als für den Anglesit, für die gefällten Sulfate des Strontiums und Bleis etwas grössere Volume erhalten werden, als für die krystallisirten, bleibt noch unaufgeklärt; aber die nahe Gleichheit dieser Volume kann nach den nunmehr vorliegenden Beobachtungen wohl nicht mehr bezweifelt werden. Das Mittel für die krystallisirten Verbindungen ist 47,0, das für die gefällten 48,0. Das Mittel beider ist 47,5.

Für *Fluorstrontium* =  $\text{Sr Fl}_2$ ;  $m = 125,6$  fand ich:

$S = 4,210$  Schröder;  $v = 29,7$  bis 29,8.

Für *Fluorblei* =  $\text{Pb Fl}_2$ ;  $m = 24,5$  erhielt ich:

$S = 8,241$  Schröder;  $v = 29,7$  bis 29,8.

Besonders die völlige Gleichheit der Volume der Fluoride, von welcher ich mich durch wiederholte Wägungen überzeugte, veranlaßte mich, auch die Volume der Carbonate und Sulfate der Metalle noch einmal zu prüfen.

## Ableitung der Componentenvolume.

## IV. Die rhombischen Carbonspathe.

247. Die Volumconstitution der rhombischen Carbonate habe ich (diese Ann. Suppl.-Bd. 6, S. 79) abzuleiten versucht nach Regel IV. (208) auf Grund der Annahme, daß das Blei mit seinem Metallvolum 18,2, das Strontium mit seinem halben Metallvolum 17,2 darin enthalten seyen. Es ergab sich das Volum  $\text{CO}_3 = 22,8$ , das Volum des Calciums im Arragonit  $= 11,1$ , das des Bariums im Witherit  $= 22,9$  (227). Daß hier einfache Verhältnisse zu Grunde liegen dürften, dafür geben schon diese Zahlen einen deutlichen Wink. Die Einfachheit dieser Verhältnisse tritt jedoch in aller Schärfe hervor, wenn, wie ich oben (246) motivirt habe, anerkannt wird, daß die Blei- und Strontiumverbindungen isoster sind, und wenn für beide Metalle das Volum des metallischen Bleis  $= 18,1$  zu Grunde gelegt wird. Als die mit den besten Beobachtungen in Uebereinstimmung stehenden Volume nehme ich an. Für den Arragonit 33,99 (34), für Strontianit und Weißbleierz 40,8 (246), für Witherit 45,2 (32), für Kaliumcarbonat 59,0 (225). Ist nun im

$$\begin{array}{rcl} \text{SrCO}_3 & = & \text{PbCO}_3 = 40,8 \\ \text{Vol. Sr} & = & \text{Pb} = 18,1 \\ \text{so ist Vol. CO}_3 & = & 22,7 \end{array}$$

und hiermit ergibt sich:

aus dem Aragonit:	aus dem Witherit:	aus dem Calciumcarbonat:
$\text{CaCO}_3 = 33,99$	$\text{BaCO}_3 = 45,2$	$\text{K}_2\text{CO}_3 = 59,0$
$\text{CO}_3 = 22,66$	$\text{CO}_3 = 22,6$	$\text{CO}_3 = 22,6$
$\text{Vol. Ca} = 11,33$	$\text{Vol. Ba} = 22,6$	$\text{Vol. 2 K} = 36,4$
		$\text{Vol. K} = 18,2$

Es ist offenbar  $\text{Vol. Calcium} = \frac{1}{2} \text{Vol. Barium}$ ;  $\text{Vol. Sr} = \text{Pb} = \text{K}$ , und für die Complexion  $\text{CO}_3$  stellt sich das gleiche Volum wie für Barium heraus. Diese Volume verhalten sich wie 5 : 8 : 10. Es sind ganz die nämlichen *absoluten* Volume, welche sich für die schon erwähnten Körpergruppen, die Spinelle, und eine Reihe von Silicaten

ergeben haben; denn es war das Volum  $\text{RO}$  im Spinell und Granat  $= 11,3$ ; das Volum  $\text{FeO}_2 = \text{SiO}_2 = 22,6$  im Granat und im Quarz; das Volum  $\text{CaO} = 18,0$  im Tremolith, im Kalk usw.

Es ist hiermit angedeutet, daß alle diese Volume auf ein gemeinschaftliches Maafs zurückzuführen sind.

Ehe ich darauf näher eingehe, muß ich jedoch erst nachweisen, daß sich auch für die *rhomboëdrischen* Carbonate, und einige andere Gruppen ganz entsprechende einfache Volumverhältnisse der Componenten ergeben.

#### V. Die rhomboëdrischen Carbonate.

248. Es haben sich aus den unter den beigeschriebenen Nummern in Band 106 d. Annal. mitgetheilten Beobachtungen die nachfolgenden Volume ergeben:

*Magnesitspath*  $= \text{MgCO}_3 = 27,6$  (36); *Eisenspath*  $= \text{FeCO}_3 = 29,9$  bis  $30,0$  (40); *Kalkspath*  $= \text{CaCO}_3 = 36,8$  (57). Diese Volume sind scharf bestimmt. Für Manganspath und Zinkspath, welche nicht rein vorkommen, sind die Volume noch nicht ebenso sicher festgestellt. Ich lasse sie daher vorerst unberücksichtigt. Es ergibt sich, daß für die Complexion  $\text{CO}_3$  hier  $v = 23,0$  anzuerkennen ist, woraus folgt:

$\text{MgCO}_3 = 27,6$	$\text{FeCO}_3 = 29,9$	$\text{CaCO}_3 = 36,8$
$\text{CO}_3 = 23,0$	$\text{CO}_3 = 23,0$	$\text{CO}_3 = 23,0$
Vol. Mg $= 4,6$	Vol. Fe $= 6,9$	Vol. Ca $= 13,8$

Es hat hiernach in diesen Spathen das *Eisen* genau das Volum halb Magnesiummetall, das *Calcium* genau das Volum des Magnesiummetalls; das Magnesium hat den dritten Theil dieses Volums, oder  $\frac{1}{3}$  Volum Zinkmetall, und es verhalten sich die Volume von  $\text{Mg} : \text{Fe} : \text{Ca} : \text{CO}_3 = 2 : 3 : 6 : 10$ .

Für die Complexion  $\text{CO}_3$  die nämliche Volumconstitution anzunehmen, wie in den *rhombischen* Spathen, dazu giebt zunächst die allgemeine Erfahrung Veranlassung, daß sich die Volumconstitution der *Säuren* in allen Salz-

verbindungen als eine sehr *constante* erweist, wie denn schon Berzelius sich überzeugt hat, daß der Charakter der Salze nicht von den Basen, sondern von den Säuren bestimmt wird. So haben z. B. die entsprechenden Sulfate und Seleniate, sowohl die wasserfreien als die Hydrate, in den mannigfaltigsten Krystallformen paarweise isomorph, doch stets nahe die nämliche *Volumdifferenz*, wodurch die unveränderliche Volumconstitution beider Säuren angedeutet ist. Außerdem führt zu der Annahme  $\text{CO}_2 = 23,0$  aber auch die Wahrnehmung, daß nahe dieser Rest bleibt, wenn vom Volum des Eisenspaths das Volum des Eisens abgezogen wird, und daß nahe das um ein Volum  $\text{O} = 4,6$  verminderte Volum 18,4 sich für  $\text{CO}_2$  ergibt, wenn vom Volum des Kalkspaths das Volum des Kalks  $= 18,0$  abgezogen wird. Diese Reste ergeben sich nur nicht ganz genau, weil das Volummaafs in den rhomboëdrischen Spathen ein anderes ist, als das des metallischen Eisens und des Kalks. Das Volummaafs in den *rhomboëdrischen* Spathen ist ein etwas *größeres*, als in den *rhombischen* Spathen. Die Complexion  $\text{CO}_2$  hat in den rhomboëdrischen Spathen das Volum 23,0, in den rhombischen 22,6; das Volum halb Magnesiummetall hat in den rhomboëdrischen Spathen den Werth 6,9, in den rhombischen den Werth 6,7 usw.

#### VI. Volume der Glieder der Magnesiumgruppe.

249. Auch in anderen Gruppen gehören die Volume der Metalle der Magnesiumreihe den Anfangsgliedern der Reihe: 4,6; 9,2; 11,5; 13,8; 18,4 u. s. f. an, wie sich dies aus den für zahlreiche Silicate im Jahrb. f. Mineralogie von mir nachgewiesenen Beziehungen, bei Zugrundelegung des Sauerstoffvolums  $\text{O} = 4,5$  bis 4,6 unmittelbar ergibt. Wenn nur die kleinen wegen verschiedener Krystallisations- und Cohäsionszustände nothwendig eintretenden Modificationen des *Volummaafses* nicht unberücksichtigt bleiben, so folgt aus den dargelegten Verhältnissen: Das Magnesium

hat im Enstatit das Volum 4,6 wie im Magnesitpath; das Magnesium hat im Augit, im Tremolith, im Chrysolith, im Spinell und Granat das Volum 6,9; das Calcium hat im Augit und Granat das Volum 6,9, im Tremolith das Volum 13,8; das Eisen hat im Eisenmonoxyd des Spinells und Granats das Volum 6,9, im Eisendioxyd das Volum 13,8; Ferrum und Mangan haben im Fayalith und Tephroit das Volum 9,2, und dieß Volum hat das Mangan auch im regulären Manganoxydul.

In Betreff der Ableitung dieser Beziehungen muß ich auf das Jahrbuch der Mineralogie verweisen.

Mannheim, im April 1874.

(Fortsetzung folgt.)

---



Fig. 9.

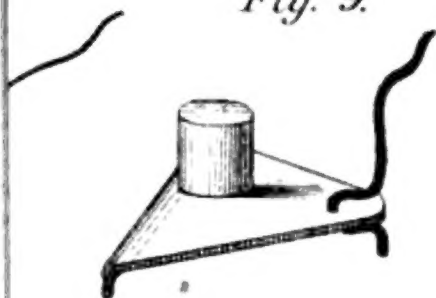


Fig. 11.

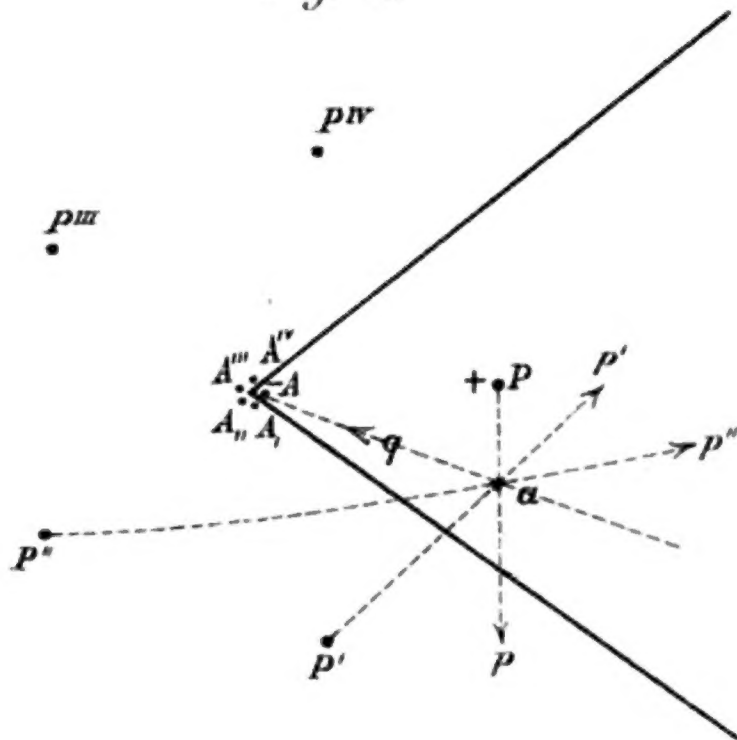


Fig. 7.

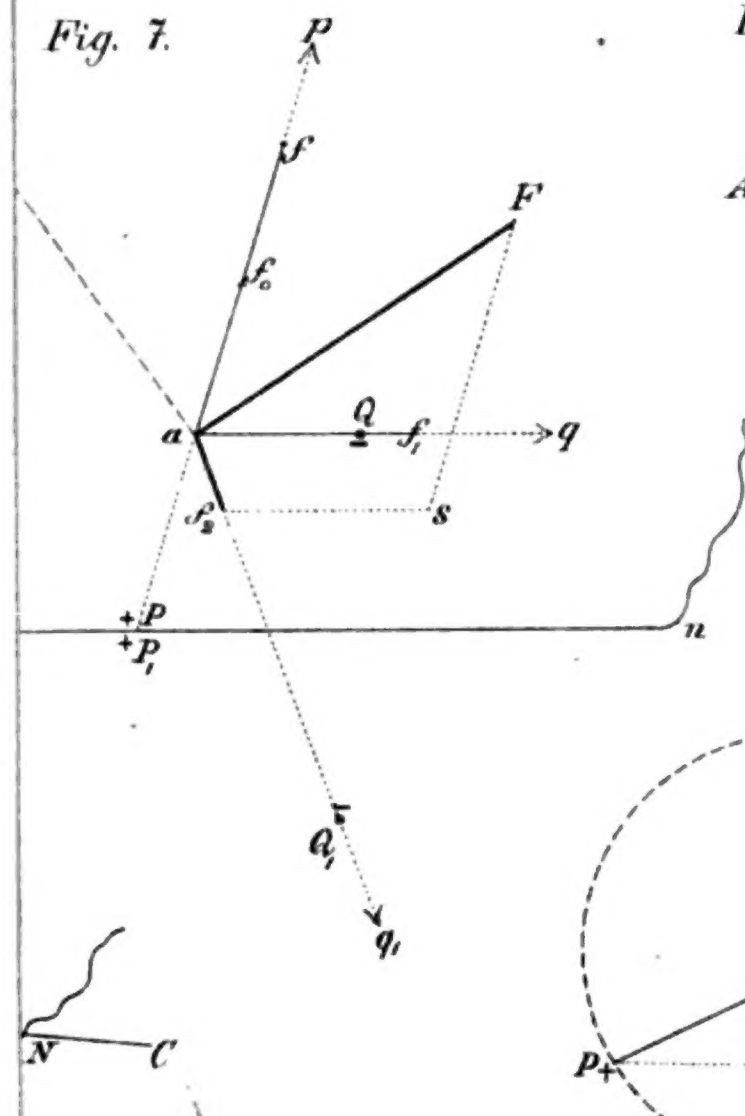


Fig. 10.

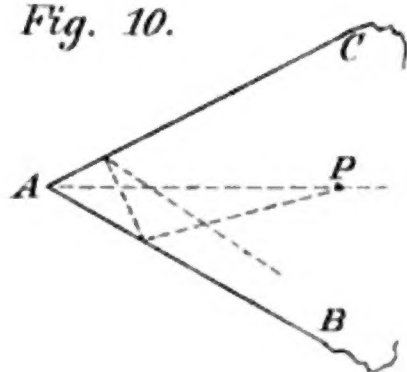
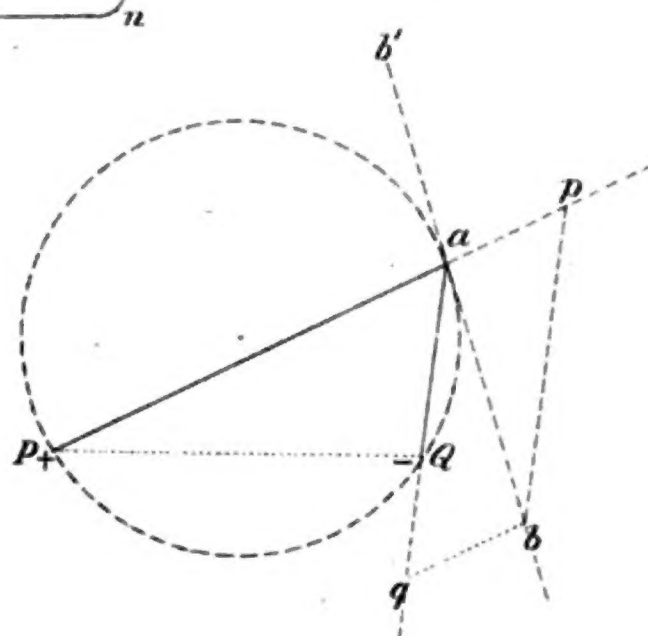


Fig. 5.





~~ADDITIONAL~~ COLLECTION

DOES NOT CIRCULATE

Physics  
Library

530.5  
A613a

DOES NOT CIRCULATE

**Stanford University Library**  
Stanford, California

In order that others may use this book,  
please return it as soon as possible, but  
not later than the date due.

